

Абитуриент

А.С. ЕГОРОВ

ХИМИЯ

Современный курс
для подготовки к ЕГЭ

Издание тринадцатое

- ☐ Теоретические основы
- ☐ Задания разных типов
с ответами и решениями
- ☐ Упражнения и задачи
- ☐ Тесты для самоконтроля

РОСТОВ-НА-ДОНУ

 **ФЕНИКС**

2013

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729
КТК 444
Е39

Егоров А.С.

Е39 Химия : современный курс для подготовки к ЕГЭ / А.С. Егоров. — Изд. 13-е. Ростов н/Д : Феникс, 2013. — 699 с. — (Абитуриент).

ISBN 978-5-222-21137-3

Настоящее пособие содержит теоретические основы курса химии в объеме, предусмотренном программами для углубленного изучения химии в средних общеобразовательных учебных заведениях, и соответствует требованиям, предъявляемым на едином государственном экзамене по химии.

Для развития навыков в использовании теоретических знаний в пособии приводится большое число практических заданий с эталонами решений, а также 220 тестовых заданий с выбором ответа по всем изучаемым разделам курса.

В пособии рассматриваются вопросы, связанные с ролью химии в биологии и медицине.

Рекомендуется учащимся 10–11-х классов и слушателям факультетов довузовской подготовки, готовящимся к сдаче единого государственного экзамена по химии и поступлению в химические, медицинские и биологические высшие учебные заведения.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729

ISBN 978-5-222-21137-3

© Егоров А.С., 2012
© Оформление: ООО «Феникс», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из основных идей модернизации средней общеобразовательной школы в нашей стране является введение в 10–11-х классах профильного обучения, которое, по сути, должно представлять собой довузовский этап профессиональной подготовки.

Задача профильного обучения по химии — устранение разрыва между традиционным школьным курсом химии и химическими дисциплинами, преподаваемыми в химических, биологических и медицинских вузах.

Такая же задача ставилась при подготовке данного пособия, поэтому оно адресовано в первую очередь учащимся химических и медико-биологических классов школ, гимназий и лицеев.

Пособием могут воспользоваться также слушатели факультетов довузовской подготовки, открытых в большинстве вузов. Поскольку книга составлена таким образом, что дает возможность изучать химию «с нуля», его могут использовать и те, кто по тем или иным причинам не имеет базовых знаний по химии.

Эта книга также рекомендована всем, кто готовится к сдаче единого государственного экзамена (ЕГЭ) по химии.

В данном пособии предпринята попытка изложить курс химии немного по-новому, отказаться от некоторых существующих догм, но в то же время сохранить все то ценное, что накоплено в методике преподавания химии.

Пособие содержит теоретические основы курса химии в объеме, предусмотренном школьными программами для углубленного изучения. При разработке пособия особое внимание обращалось на те вопросы, которым традиционно уделяется недостаточное внимание в школьном курсе.

Значительное место в пособии занимает информация, связанная с ролью химии в биологии и медицине.

Каждый раздел завершается материалом для повторения. Он включает определения важнейших терминов и понятий, формулировки законов, принципов и правил, перечень качественных, именных и других реакций.

Большинство разделов содержит типовые задачи и упражнения с эталонами решений, среди которых достаточно много заданий нестандартного характера.

Настоящее издание пособия отличается от предыдущих тем, что каждый параграф дополнен вопросами, упражнениями и задачами для самостоятельной работы. Среди них есть и такие, которые требуют творческого подхода, поиска нужной информации в энциклопедиях, интернете и т.д.

Большое число заданий по содержанию и по форме аналогичны тем, что предлагаются на едином государственном экзамене по химии.

В конце книги содержатся тесты с выбором ответа по всем изучаемым разделам. К каждому разделу предла-

гается два варианта по 10 тестовых заданий — более простой и более сложный.

С более традиционным изложением курса химии, чем в настоящем пособии, вы можете ознакомиться в «Репетиторе по химии. Под редакцией А.С. Егорова». Ростов н/Д: Феникс, 2013 (и более ранние издания).

Для ускоренного повторения курса химии рекомендуем вам пособие А.С. Егорова и Г.Х. Аминовой «Химия. Экспресс-репетитор для поступающих в вузы». Ростов н/Д: Феникс, 2013.

Часть 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ

1.1. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1.1. Что изучает химия

Химия является одной из естественных наук, т. е. наук о природе.

● *Химия изучает вещества, их строение, свойства и превращения.*

● *Превращения одних веществ в другие называются химическими реакциями.*

Таким образом, «вещество» и «химическая реакция» — основополагающие понятия в химии.

Человек и окружающий его мир (живая и неживая природа) состоят из большого числа различных веществ. Например, важнейшими веществами, которые входят в состав организма человека, являются вода, соединения кальция — основа костной ткани, а также жиры, белки и углеводы. Земная атмосфера — это воздух, представляющий собой смесь газообразных веществ (~78% азота, ~21% кислорода и около 1% других газов).

В своей повседневной жизни и профессиональной деятельности человек использует огромное число различных веществ. Среди них есть такие, которые в готовом виде встречаются в природе, например, вода, природный газ, поваренная соль, мел, песок, золото и др. Однако гораздо большее число практически важных веществ получают из природных веществ в результате их химичес-

ких превращений. Например, железо получают из природного железняка, осуществляя в доменных печах соответствующие реакции; спирт образуется из глюкозы в результате химического процесса брожения и т. д.

Проводя те или иные химические превращения, получают разнообразные полимерные материалы (пластмассы, волокна, каучуки и др.), минеральные удобрения, стекло, цемент и т. д. Общее число известных в настоящее время веществ составляет несколько миллионов, и это число с каждым днем увеличивается благодаря деятельности химиков всего мира, занимающихся синтезом новых веществ.

Каждое вещество имеет определенные **физические свойства**.

Важнейшими физическими свойствами вещества являются его **агрегатное состояние, плотность, растворимость, температура плавления, температура кипения, цвет, вкус, запах** и др.

Некоторые из этих свойств не требуют особых объяснений. Скажем, вы знаете, что **сахар** хорошо растворяется в воде, а **мел** практически не растворяется, а также, что чистая **вода** — это вещество без цвета, вкуса и запаха, которое имеет плотность 1 г/см^3 (т. е. масса 1 см^3 воды равна 1 г). Вам известно, что **жир** плавает на поверхности воды, значит, его плотность меньше 1 г/см^3 , а мел опускается на дно стакана с водой, т. е. его плотность больше 1 г/см^3 .

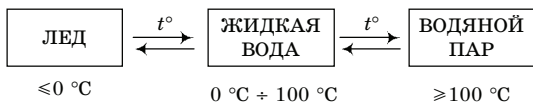
Рассмотрим более подробно такие физические свойства, как агрегатное состояние, температуры плавления и кипения.

Из курса физики вам уже знакомы три агрегатных состояния веществ: **твердое (Т), жидкое (Ж) и газообразное (Г)**. При обычных условиях различные вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

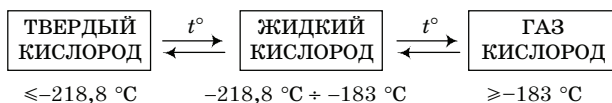
Примерами **твердых веществ** являются алюминий, поваренная соль, сахар, мел, сода. Широко известные **жидкие вещества**: вода, спирт, глицерин, серная кислота; **газообразные вещества**: кислород и азот (важнейшие компоненты воздуха), углекислый газ, метан, ацетилен, водород.

Любое вещество при изменении условий (например, температуры) может переходить из одного агрегатного

состояния в другое. Например, **вода** кипит при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при этом переходит в пар (газообразное состояние), а при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ замерзает и превращается в лед (твердое состояние):



Газ **кислород** при охлаждении до $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура кипения $T_{\text{кип}}$) переходит в жидкое состояние, а при $-218,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура плавления $T_{\text{пл}}$) — в твердое:



Температура плавления — это температура, при которой вещество переходит из твердого в жидкое агрегатное состояние (или наоборот). **Температура кипения** — это температура, при которой вещество переходит из жидкого в газообразное состояние (или наоборот).

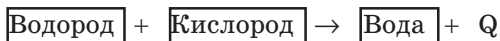
Агрегатные переходы веществ — это пример так называемых *физических явлений*. Принципиально важно подчеркнуть, что в результате физических явлений **не образуются новые вещества**.

Но, как уже говорилось выше, одни вещества могут превращаться в другие, вступая в те или иные **химические реакции**.

Вещества, которые вступают в химическую реакцию, называют **исходными веществами**, или **реагентами**. Вещества, которые образуются в результате реакции, называют **продуктами реакции**.

Способность вещества участвовать в тех или иных химических реакциях называется **химическими свойствами этого вещества**.

Например, водород горит в кислороде с образованием воды и выделением большого количества теплоты (Q):



С одной стороны, эта реакция — пример химических свойств водорода (т. е. его способности превращаться в воду при взаимодействии с кислородом), с другой — это пример химических свойств кислорода (т. е. его способности превращаться в воду при соединении с водородом).

Дополнительный материал

Первые сведения о химических превращениях относятся к древним временам. Такие ремесла, как выплавка металлов, стеклоделие, крашение тканей и др., позволяли людям накапливать факты и приемы, которые легли в основу практической химии.

В III–IV вв. зародилась **алхимия**, задачей которой было превращение неблагородных металлов в благородные (золото, серебро). Разумеется, все усилия алхимиков остались бесплодными, однако приобретенные ими практические навыки впоследствии оказались весьма полезными. Именно алхимики изобрели многие приборы, используемые до сих пор в химических исследованиях, приготовили некоторые важнейшие кислоты, соли и оксиды, описали способы разложения руд и минералов и т. д.

В рамках алхимических исследований возникло также особое медицинское направление — **ятрохимия** (от гр. *ятрос* — врач), основателем которой был немецкий врач и естествоиспытатель Парацельс (1493–1541). Работы ятрохимиков положили начало внедрению химических препаратов в медицину.

Во второй половине XVII в. английский химик и физик Роберт Бойль сформулировал первое научное определение химического элемента, ввел в химию экспериментальный метод, положил начало химическому анализу.

Период превращения химии в подлинную науку завершился **во второй половине XVIII в.**, когда великим русским ученым М.В. Ломоносовым (1711–1765) и знаменитым французским химиком А. Лавуазье (1743–1794) независимо друг от друга был сформулирован закон сохранения массы веществ при химических реакциях.

В начале XIX в. английский химик и физик Джон Дальтон заложил основы химической атомистики, а итальянский ученый А. Авогадро ввел понятие «молекула». Эти атомно-молекулярные представления утвердились в науке лишь в 60-х гг. XIX в. Тогда же А.М. Бутлеров создал теорию строения химических соединений, а Д.И. Менделеев открыл периодический закон и составил периодическую систему химических элементов. С этого начался **современный этап развития химии**.

Без химии немыслима вся современная цивилизация. Химия кормит, поит, одевает, обувает, строит, добывает полезные ископаемые, позволяет создавать вещества и материалы, которых не знала природа. В содружестве с другими естественными науками химия помогает все глубже познавать тайны мироздания.

Вопросы и упражнения

- Какие из следующих явлений являются химическими, а какие — физическими:
 - таяние льда;
 - фотосинтез;
 - испарение воды;
 - плавление олова;
 - коррозия металлов?
- Какие физические свойства ртути обуславливают ее использование в термометрах?
- Почему большинство металлов находятся в земной коре не в свободном состоянии (т. е. в виде простых веществ), а в составе различных соединений с другими элементами?
- Какое физическое свойство льда обуславливает его образование на поверхности, а не на дне водоемов?
- Для использования в качестве удобрения природный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ превращают в дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Различие этих веществ в каком физическом свойстве обуславливает необходимость указанного превращения?
- Почему очищенную от примесей воду называют дистиллированной? На чем основан метод ее получения?
- Пользуясь данными таблицы, укажите, в каком агрегатном состоянии находятся при температуре 25°C включенные в эту таблицу вещества:

Вещество	Аммиак	Азотная кислота	Бром	Йод	Фосфор
$T_{\text{пл.}} (^\circ\text{C})$	-77,8	-41,6	-7,3	113,6	44,1
$T_{\text{кип.}} (^\circ\text{C})$	-33,4	82,6	59,2	185,6	257

- Как изменяется агрегатное состояние указанных в таблице веществ при их охлаждении от 100 до 0°C ?

Вещество	Ацетон	Бензол	Глицерин	Уксусная кислота	Нафталин
$T_{\text{пл.}} (^\circ\text{C})$	-94,6	5,5	17,9	16,8	80,3
$T_{\text{кип.}} (^\circ\text{C})$	56,2	80,1	290	118,1	218

- Вода, бензол и ртуть — три жидкости, которые не смешиваются друг с другом. Будучи налиты в стакан, они образуют три слоя, как показано на рисунке.

Какая из этих жидкостей имеет плотность меньше 1г/см^3 , а какая больше 1г/см^3 ?

<i>Бензол</i>
<i>Вода</i>
<i>Ртуть</i>

1.1.2. Атомы и химические элементы

Структурными единицами различных веществ являются разные частицы: *атомы, молекулы, ионы* и др.

Однако и молекулы, и ионы, и другие структурные единицы веществ образованы из атомов. Поэтому следует прежде всего уяснить, что же такое атом.

● *Атом — это электронейтральная частица, имеющая положительно заряженное ядро, вокруг которого движутся отрицательно заряженные электроны.*

Существуют разные виды атомов, отличающиеся рядом ядер и числом электронов.

● *Совокупность атомов одного вида, имеющих одинаковый заряд ядер и одинаковое число электронов, называется химическим элементом.*

Например, совокупность всех атомов, имеющих заряд ядра +1 (в условных единицах) и содержащих по одному электрону, представляет собой химический элемент *водород*. Каждый химический элемент имеет свой символ. Символ водорода — Н.

В настоящее время известно более 100 химических элементов (см. Периодическую систему химических элементов Д.И. Менделеева на форзаце книги). Среди них атомы 90 химических элементов встречаются в природе, а атомы около 20 химических элементов получены искусственным путем из природных элементов в результате ядерных превращений*.

Названия и символы наиболее распространенных и потому наиболее важных химических элементов представлены в табл. 1.

С названиями и символами других химических элементов вы познакомитесь в ходе дальнейшего изучения курса химии.

* Отметим, что превращения, связанные с изменением состава ядер атомов, являются предметом изучения ядерной физики.

Таблица 1

Названия и символы важнейших химических элементов

Русское название элемента	Латинское название элемента	Символ элемента	Произношение символа
Азот	Nitrogenium	N	эн
Алюминий	Aluminium	Al	алюминий
Аргон	Argon	Ar	аргон
Барий	Barium	Ba	барий
Бром	Bromum	Br	бром
Водород	Hydrogenium	H	аш
Гелий	Helium	He	гелий
Железо	Ferrum	Fe	феррум
Золото	Aurum	Au	аурум
Йод	Iodum	I	йод
Калий	Kalium	K	калий
Кальций	Calcium	Ca	кальций
Кислород	Oxygenium	O	о
Кремний	Silicium	Si	силициум
Литий	Lithium	Li	литий
Магний	Magnesium	Mg	магний
Марганец	Manganum	Mn	марганец
Медь	Cuprum	Cu	купрум
Натрий	Natrium	Na	натрий
Неон	Neon	Ne	неон
Олово	Stannum	Sn	станнум
Платина	Platinum	Pt	платина
Ртуть	Hydrargirum	Hg	гидраргирум
Свинец	Plumbum	Pb	плюмбум
Сера	Sulfur	S	эс
Серебро	Argentum	Ag	аргентум
Стронций	Strontium	Sr	стронций
Титан	Titanium	Ti	титан
Углерод	Carboneum	C	це
Фосфор	Phosphorus	P	пэ
Фтор	Fluorum	F	фтор
Хлор	Chlorum	Cl	хлор
Хром	Chromium	Cr	хром
Цинк	Zincum	Zn	цинк

Рассмотрим примеры произношения символов в химических формулах:

H_2O — «аш-два-о»

NaCl — «натрий-хлор»

AgNO_3 — «аргентум-эн-о-три»

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — «кальций-три-пэ-о-четыре-дважды»

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — «алюминий-два-эс-о-четыре-трижды»

$[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{S}$ — «феррум-о-аш-дважды-дважды-эс»

Распространенность различных химических элементов в природе неодинакова. В земной коре наиболее распространенными элементами являются **кислород O** ($\approx 49\%$), **кремний Si** ($\approx 27\%$), **алюминий Al** ($\approx 8\%$), **железо Fe** ($\approx 5\%$), **кальций Ca**, **натрий Na**, **калий K**, **магний Mg**, **титан Ti**, **водород H**. Эти десять элементов составляют более 99% массы земной коры.

Содержание различных химических элементов в земной коре схематично показано на рис. 1.

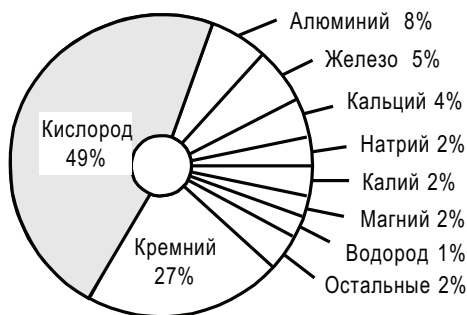


Рис. 1. Распространенность химических элементов в земной коре

Итак, все вещества образованы из атомов, которые являются *химически неделимыми частицами*. Для того чтобы понять, почему и как атомы соединяются друг с другом, необходимо знать, какое строение они имеют.

Дополнительный материал

Разные химические элементы были открыты в разное время.

Девять из них известны человечеству с глубокой древности, т. е. задолго до нашей эры. Вот перечень **элементов древности**: железо Fe, углерод C, золото Au, серебро Ag, ртуть Hg, олово Sn, медь Cu, свинец Pb, сера S. Большая часть этих элементов встречается на Земле в самородном состоянии, т. е. не в виде химических соединений с другими элементами. Вот почему эти элементы оказались в числе первых, с которыми познакомился человек, разумеется, не отдавая себе отчета в том, что имеет дело с химическими элементами.

В **средние века** алхимиками были открыты 5 химических элементов: фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi и цинк Zn.

Эпоха массового открытия химических элементов началась лишь во **второй половине XVIII в.** В это время были открыты водород H, химические элементы, образующие газы атмосферы, — азот N и кислород O, а также многие другие элементы.

Открытие элементов, существующих в природе, было завершено к **концу 20-х гг. прошлого столетия**. Можно с уверенностью сказать, что в природе больше нет элементов, которые когда-либо будут найдены.

Но история открытия новых элементов на этом не завершилась. Однако само понятие «открытие» получило иное содержание, оно подразумевало теперь **получение элементов, которых нет на Земле** и которые образуются в результате ядерных реакций. Атомы этих элементов радиоактивны и существуют очень короткое время. Поэтому необычайно сложна проблема их идентификации и изучения свойств.

Вопросы и упражнения

1. Для каких элементов, приведенных в табл. 1, произношение символов в химических формулах совпадает с русскими названиями элементов?
2. Что является общим для всех атомов данного элемента?
3. Индексы в химических формулах показывают число атомов или атомных групп в одной молекуле данного вещества. Рассчитайте общее число атомов в одной молекуле вещества, имеющего химическую формулу:
а) SF_6 ; б) NH_4NO_3 ; в) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; д) $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3\text{PO}_4$.
4. Какой элемент является самым распространенным в земной коре?
5. Какой элемент-металл является самым распространенным в земной коре?

6. Какие два элемента в совокупности составляют около $3/4$ массы земной коры?
7. Почему к числу элементов древности относятся такие малоактивные металлы, как медь, золото, ртуть, и не относятся активные металлы (например, натрий, кальций и др.)?
8. Одним из элементов древности является медь. Название какого периода в истории человечества связано с этим элементом? Какие тысячелетия охватывает этот период?
9. Как звали древнегреческого философа, который еще до нашей эры назвал мельчайшие, по его представлениям, частицы материи «атомами» (от греческого «атомос» — неделимый)?
10. Как называются процессы превращения атомов одних элементов в атомы других элементов? Какая наука изучает эти процессы?

1.1.3. Общие сведения о строении атома

Атомы — очень маленькие частицы, имеющие форму шара. Самым маленьким атомом является атом элемента водорода H, его диаметр приблизительно равен $1 \cdot 10^{-10}$ м.

Для выражения атомных размеров используются специальные единицы длины: *ангстрем* (Å) и *нанометр* (нм):

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}; 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

В этих единицах диаметр атома водорода $\approx 1 \text{ Å}$, или 0,1 нм.

Абсолютная масса атома водорода

$$m_a(\text{H}) \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

В химии обычно используют относительные атомные массы.

● *Относительная атомная масса A_r — это число, которое показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше так называемой атомной единицы массы.*

Атомная единица массы (а. е. м.) приблизительно равна массе самого легкого атома водорода, но более точно она определяется как $1/12$ часть массы атома изотопа

углерода $^{12}\text{C}^*$. Абсолютная масса атома этого изотопа равна $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг, отсюда

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Например, если известно, что абсолютная масса атома элемента кислорода $m_{\text{а}}(\text{O}) = 26,67 \cdot 10^{-27}$ кг, то относительная атомная масса кислорода

$$A_{\text{г}}(\text{O}) = \frac{26,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \approx 16.$$

Это значит, что масса атома кислорода в 16 раз больше, чем $1/12$ часть массы атома ^{12}C .

Значения относительных атомных масс всех химических элементов указаны под символами элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. При проведении различных расчетов обычно используются приближенные целочисленные значения относительных атомных масс. Исключением является элемент хлор, для которого берется относительная атомная масса 35,5.

В конце XIX — начале XX в. было установлено, что атомы имеют сложное строение. Исследования английского физика Э. Резерфорда привели к созданию в 1913 г. *ядерной модели атома*, согласно которой в центре каждого атома находится очень малое по размерам (примерно в 100 000 раз меньше самого атома) положительно заряженное *ядро*, а вокруг ядра движутся отрицательно заряженные частицы — *электроны*.

В 30-х гг. XX в. были открыты частицы, которые входят в состав атомных ядер и поэтому названные *нуклонами*. Этими частицами являются *протоны* и *нейтроны*.

Таким образом, атомы состоят из протонов, нейтронов и электронов. Их общее название — *элементарные частицы*.

Сведения об элементарных частицах приведены в табл. 2.

* Об изотопах см. ниже.

Характеристика элементарных частиц

Название	Символ (обозначение)	Заряд (в услов- ных едини- цах)	Абсолютная масса (в кг)	Относи- тельная масса
Протон	${}^1_1p$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	$1,007 \approx 1$
Нейтрон	${}^1_0n$	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	$1,009 \approx 1$
Электрон	$\bar{e}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$\approx 1/1840$

Как видно из этой таблицы, масса протона примерно равна массе нейтрона и приблизительно в 1840 раз больше массы электрона. Отсюда выводы:

- практически вся масса атома сконцентрирована в его ядре;
- массой электронов можно пренебречь и считать, что масса атома равна массе ядра. Поскольку относительные массы протона и нейтрона равны 1, масса атома равна сумме числа протонов и нейтронов. Эта сумма называется *массовым числом атома A*:

$$A = Z + N,$$

где Z — число протонов, N — число нейтронов.

Так как заряд протона равен +1, число протонов Z равно заряду ядра атома.

Атом является электронейтральной частицей, поэтому число электронов должно быть равно числу протонов, т. е. заряду ядра.

Итак:

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Заряд} \\ \text{ядра} \end{array}} = \boxed{\begin{array}{c} \text{Число} \\ \text{протонов} \end{array}} = \boxed{\begin{array}{c} \text{Число} \\ \text{электронов} \end{array}}$$

Заряд ядра атома является главной характеристикой элемента, все атомы данного элемента имеют одинаковый заряд ядра (см. определение химического элемента в 1.1.2).

В 1914 г. английский физик Г. Мозли установил, что *заряд ядра атома данного элемента равен его порядковому номеру в периодической системе элементов*, созданной Д.И. Менделеевым еще в 1869 г.

Существуют атомы одного элемента, содержащие разное число нейтронов, а значит, имеющие разные массовые числа.

● *Атомы одного элемента, имеющие разные массовые числа, называются изотопами.*

Для обозначения изотопа слева от символа элемента X внизу записывают величину заряда ядра Z , а сверху — массовое число A :



Например, ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ — изотоп хлора с массовым числом 35 (хлор-35). Иногда в символе изотопа указывают только массовое число: ${}^{35}\text{Cl}$.

Разные элементы существуют в виде разного числа изотопов, содержание каждого изотопа в природе различно. В табл. 3 приведен изотопный состав некоторых элементов.

Таблица 3

Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Изотопы и их процентное содержание в природе
Алюминий Al	${}^{27}_{13}\text{Al}$ — 100%
Хлор Cl	${}^{35}_{17}\text{Cl}$ — 75,77%; ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ — 24,23%
Водород H	${}^1_1\text{H}$ (протий) — 99,985%; ${}^2_1\text{H}$ (дейтерий) — 0,015%
Хром Cr	${}^{50}_{24}\text{Cr}$ — 4,35%; ${}^{52}_{24}\text{Cr}$ — 83,79%; ${}^{53}_{24}\text{Cr}$ — 9,50%; ${}^{54}_{24}\text{Cr}$ — 2,36%

В химических расчетах используются относительные атомные массы, представляющие собой средние значения массовых чисел изотопов с учетом их процентного содержания в природе. Например, относительная атомная масса хлора

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 75,77 + 37 \cdot 24,23}{100} \approx 35,5$$

Вопросы, упражнения и задачи

1. Относительные атомные массы алюминия Al, железа Fe и фосфора P равны соответственно 27, 56 и 31. Рассчитайте абсолютные массы атомов этих элементов.
2. Во сколько раз масса атома меди Cu больше массы:
а) атома серы S;
б) атома кислорода O;
в) атома водорода H?
3. Почему масса атома практически равна массе ядра?
4. Природная медь состоит из смеси двух стабильных изотопов: ^{63}Cu ($\approx 69\%$) и ^{65}Cu ($\approx 31\%$). Рассчитайте относительную атомную массу элемента меди.
5. Сверхтяжелый радиоактивный изотоп водорода с массовым числом 3 называется тритием. Каков состав ядра этого изотопа?
6. Наряду с понятием «изотопы» существует понятие «изобары». Изобары — это атомы разных элементов, имеющие одинаковые массовые числа. Примерами изобаров являются калий-40 и кальций-40. Каков состав ядер этих изобаров?
7. Чему равен порядковый номер элемента, если массовое число одного из его изотопов, содержащего 16 нейтронов в ядре, равно 31? Назовите этот элемент.
8. Как называется элемент, атом которого содержит 25 электронов?
9. Отличаются ли изотопы одного элемента по своим химическим свойствам?
10. Некоторые нечетные элементы существуют в виде одного стабильного изотопа. К таким элементам относятся, например, алюминий и фосфор. Напишите символы этих элементов с указанием массового числа и заряда ядра.
11. Чему равно число протонов, нейтронов и электронов в атоме наиболее распространенного природного изотопа хлора?

1.1.4. Строение электронной оболочки атома

Совокупность электронов в атоме представляет собой его *электронную оболочку*.

Химические свойства атомов зависят от строения их электронных оболочек.

Одним из положений ядерной модели строения атома Резерфорда являлось утверждение о том, что элект-

роны вращаются вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца, по определенным орбитам.

Однако в 20-х гг. XX в. было установлено, что электрон, как и другие микрочастицы, имеет *двойственную природу* (может вести себя и как частица, и как волна), и его движение не подчиняется законам классической механики.

Для описания движения микрочастиц была создана новая наука — *квантовая механика*, согласно которой бессмысленно говорить о траектории движения микрочастиц (в частности, об орбитах, по которым движется электрон в атоме). Вместо термина «орбита» в квантовой механике введен термин «орбиталь».

● *Атомная орбиталь — это часть атомного пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет приблизительно 90%.*

Число орбиталей в любом атоме, строго говоря, бесконечно. Однако лишь определенное число орбиталей в реальных атомах заполняется электронами.

Занимая какую-либо данную орбиталь, электрон движется с огромной скоростью, в разные моменты времени находится в разных точках орбитали и в результате оказывается как бы «размазанным» по ней, образуя так называемое «*электронное облако*».

Атомные орбитали (и соответственно электронные облака) отличаются по своим размерам, геометрической форме и направлению в пространстве. Орбитали, имеющие разный размер и разную форму, отличаются по своей энергии.

Для описания атомных орбиталей используются *квантовые числа*.

Главное квантовое число «*n*» характеризует энергию и размер орбитали и принимает значения только целых чисел от 1 до бесконечности.

$$[n = 1, 2, 3, 4; \dots \infty]$$

● *Совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковым значением «n» и близких по размеру и энергии, называется энергетическим уровнем.* Чем больше «*n*», тем больше энергия уровня.

Число орбиталей на каждом уровне равно n^2 .

В табл. 4 приведены буквенные обозначения и число орбиталей для первых четырех уровней.

Таблица 4

Энергетические уровни

Главное квантовое число (n)	1	2	3	4
Буквенное обозначение энергетического уровня	K	L	M	N
Число орбиталей на уровне	1	4	9	16

Таким образом, например, третий энергетический уровень (М-уровень) — это совокупность девяти орбиталей, имеющих одинаковое главное квантовое число $n = 3$.

● **Совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне, представляет собой электронный слой.**

Побочное (орбитальное) квантовое число « l » характеризует геометрическую форму орбитали и для каждого энергетического уровня принимает значения целых чисел от 0 до $(n - 1)$.

$$[l = 0, 1, 2 \dots (n - 1)]$$

Орбитали, характеризующиеся значением $l = 0$, имеют форму шара и называются *s-орбиталями* (рис. 2).

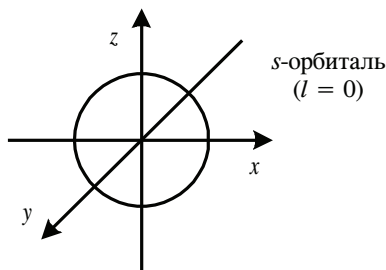


Рис. 2. Условное изображение s-орбитали

Орбитали, характеризующиеся значением $l = 1$, имеют форму гантели (объемной восьмерки) и называются *p-орбиталями* (рис. 3).

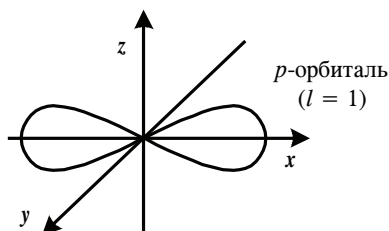


Рис. 3. Условное изображение p -орбитали

Орбитали, характеризующиеся значениями $l = 2$ и $l = 3$, называются соответственно d -орбиталями и f -орбиталями и имеют более сложную форму.

● Совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковым значением « n » и одинаковым значением « l », т. е. имеющих одинаковые размер, энергию и форму, называется энергетическим подуровнем.

В табл. 5 приведены обозначения подуровней и число подуровней на первых четырех энергетических уровнях.

Таблица 5

Энергетические подуровни

Энергетический уровень	n	l	Обозначение подуровня	Число подуровней на уровне
К	1	0	1s	1
L	2	0 1	2s 2p	2
M	3	0 1 2	3s 3p 3d	3
N	4	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	4

Как видно из табл. 5, число подуровней на данном энергетическом уровне равно его главному квантовому числу.

Энергия (E) подуровней одного уровня увеличивается с ростом побочного квантового числа:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

Магнитное квантовое число « m_l » характеризует направление (ориентацию) орбитали в пространстве и для каждого энергетического подуровня принимает значения целых чисел от « $-l$ » через 0 до « $+l$ »:

$$[m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l]$$

Любой s -подуровень характеризуется значением $l = 0$, для него возможно единственное значение $m_l = 0$; поэтому он состоит из одной шарообразной s -орбитали.

Любой p -подуровень ($l = 1$) состоит из трех гантелеобразных p -орбиталей, направленных вдоль осей пространственной системы координат (рис. 4):

$$p_x (m_l = -1); \quad p_y (m_l = 0); \quad p_z (m_l = +1)$$

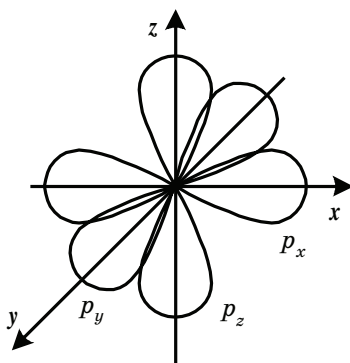


Рис. 4. p -Орбитали одного подуровня

Очевидно, что для d -подуровня ($l = 2$) $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, и соответственно d -подуровень состоит из 5 орбиталей; для f -подуровня ($l = 3$) $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, этим семи значениям соответствуют 7 орбиталей.

Энергия орбитали не зависит от ее пространственной ориентации, поэтому *все орбитали данного подуровня имеют одинаковую энергию*.

Условно любую орбиталь можно изображать в виде квантовой ячейки: $\square$. Тогда подуровни схематически записываются так:

$\square$ s-подуровень $\square\square\square\square$ d-подуровень
 $\square\square\square$ p-подуровень $\square\square\square\square\square\square$ f-подуровень

Если электрон занимает какую-либо орбиталь, то образуемое им облако характеризуется теми же значениями n , l и m_l , что и орбиталь. Сам же электрон может быть охарактеризован еще одним — спиновым квантовым числом (от английского «spin» — кружение, верчение).

Спиновое квантовое число « m_s » характеризует вращение электрона вокруг своей оси и принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Электрон со спином $+1/2$ обозначается стрелкой, направленной вверх: $\uparrow$; со спином $-1/2$ — стрелкой, направленной вниз: $\downarrow$.

● **Согласно принципу Паули (1925 г.), в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.**

Если два электрона находятся на одной орбитали, они характеризуются одинаковым набором трех квантовых чисел (n , l , m_l) и, в соответствии с принципом Паули, должны иметь разные значения спинового квантового числа, т. е. это должны быть электроны с *антипараллельными спинами*: $\uparrow\downarrow$. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, называются *спаренными электронами*. В том случае, если на орбитали находится один электрон ($\uparrow$ или $\downarrow$), он называется *неспаренным электроном*.

В табл. 6 приведены данные о максимальном числе электронов на энергетических уровнях и подуровнях.

Таблица 6

**Максимальное число электронов на энергетических
уровнях и подуровнях**

Энергетический уровень	n	l	Подуровень	m_l	Число орбиталей на подуровне	Максимальное число электронов на подуровне	Максимальное число электронов на уровне
<i>K</i>	1	0	1 <i>s</i>	0	1	2	2
<i>L</i>	2	0	2 <i>s</i>	0	1	2	8
		1	2 <i>p</i>	-1, 0, +1	3	6	
<i>M</i>	3	0	3 <i>s</i>	0	1	2	18
		1	3 <i>p</i>	-1, 0, +1	3	6	
		2	3 <i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5	10	
<i>N</i>	4	0	4 <i>s</i>	0	1	2	32
		1	4 <i>p</i>	-1, 0, +1	3	6	
		2	4 <i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5	10	
		3	4 <i>f</i>	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14	

Таким образом, максимальное число электронов на энергетическом уровне N связано с главным квантовым числом этого уровня n соотношением

$$N = 2n^2.$$

Итак, мы знаем, каково максимальное число электронов на каждой орбитали, на каждом подуровне и на каждом уровне. Однако для установления электронных конфигураций атомов различных элементов необходимо также знать, в каком порядке электроны заполняют орбитали.

Основополагающим принципом, определяющим этот порядок, является *принцип наименьшей энергии*:

● **Электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии.**

Энергия подуровня, согласно *правилам Клечковского* (1961 г.), зависит от суммы $(n + l)$. Чем больше сумма $(n + l)$, тем больше энергия подуровня. Если для разных подуровней суммы $(n + l)$ одинаковы, то энергия подуровня тем больше, чем больше главное квантовое число n .

На рис. 5 показан порядок заполнения подуровней (рядом с обозначением подуровня в скобках указана сумма $(n + l)$).

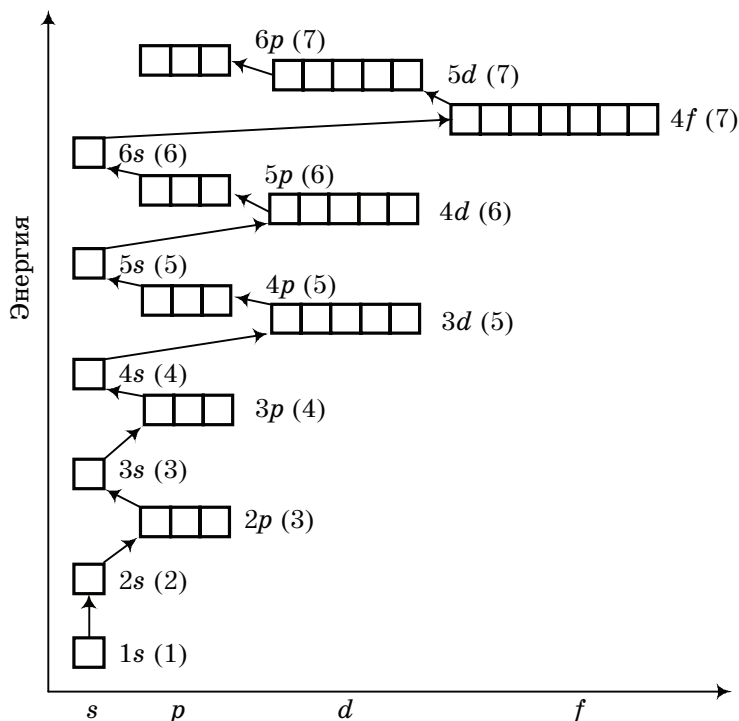
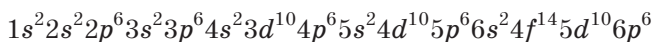


Рис. 5. Порядок заполнения электронами энергетических подуровней

Итак, как показано на рис. 5, порядок заполнения подуровней следующий:



Верхние индексы справа от обозначения подуровней показывают максимальное число электронов на соответствующем подуровне.

Разделим приведенный ряд заполнения подуровней вертикальными чертами в тех местах, где начинается заполнение нового энергетического уровня, и посчитаем общее максимальное число электронов, которые могут разместиться на каждой группе подуровней:

$$\underbrace{1s^2}_{2e} \quad \left| \quad \underbrace{2s^2 2p^6}_{8e} \quad \left| \quad \underbrace{3s^2 3p^6}_{8e} \quad \left| \quad \underbrace{4s^2 3d^{10} 4p^6}_{18e} \quad \left| \quad \underbrace{5s^2 4d^{10} 5p^6}_{18e} \quad \left| \quad \underbrace{6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6}_{32e} \right. \right. \right.$$

А теперь откройте периодическую систему элементов (см. форзац этой книги) и посчитайте число элементов в 1—6 периодах. Число элементов в каждом из этих периодов точно совпадает с приведенным выше максимальным числом электронов. Совпадение это, конечно, не является случайным, и причины его будут объяснены в следующем параграфе.

Вопросы и упражнения

1. На каком уровне отсутствует p -подуровень? На каких уровнях отсутствуют d -подуровни?
2. Заполните следующую таблицу:

Главное квантовое число (n)	3	4	5	6	7	4	2	3
Побочное квантовое число (l)	2	0	1	2	1	3	1	0
Обозначение подуровня								

Расположите эти подуровни в порядке увеличения их энергии.

3. Напишите наборы четырех квантовых чисел для каждого из пяти электронов, располагающихся на $4d$ -подуровне следующим образом: $\boxed{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow}$
4. Чем отличаются орбитали $2p$ -подуровня от орбиталей $3p$ -подуровня?
5. Чем отличаются друг от друга три орбитали $4p$ -подуровня?
6. Чему равна сумма спиновых квантовых чисел всех электронов, располагающихся на $4f$ -подуровне следующим образом:

$$\boxed{\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow} ?$$

7. Чему равна сумма спиновых квантовых чисел двух электронов, занимающих $5s$ -подуровень?
8. Какой подуровень заполняется электронами после $6p$ -подуровня?
9. Какой подуровень последним заполняется электронами в атоме элемента с порядковым номером 88?
10. В атомах каких двух элементов последним заполняется электронами $4s$ -подуровень?
11. В атоме какого элемента имеется один электрон на $3d$ -подуровне? Сколько электронных слоев в атоме этого элемента?
12. Сколько подуровней на пятом энергетическом уровне? Какой из этих подуровней имеет большую энергию, чем $6d$ -подуровень?

1.1.5. Электронное строение атомов элементов первых четырех периодов

Рассмотренные выше принципы позволяют установить электронную конфигурацию атома любого элемента в **основном состоянии**, т. е. состоянии с минимальной энергией.

Элементы 1-го периода

Водород ${}_1\text{H}$ $\boxed{\uparrow}$ $1s^1$ (один-эс-один)
 $1s$

Гелий ${}_2\text{He}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $1s^2$ (один-эс-два)
 $1s$

Выражения типа $1s^1$ и $1s^2$ называются *электронными формулами* атомов (показатели степеней в этих формулах равны числу электронов на данном подуровне).

Схематические изображения типа $\boxed{\uparrow}$ и $\boxed{\uparrow\downarrow}$ обычно называют *электронно-графическими формулами* атомов.
 $1s$ $1s$

Итак, в атомах элементов 1-го периода электроны заполняют 1-й энергетический уровень. Поскольку на этом уровне максимально может разместиться два электрона, 1-й период содержит только 2 элемента.

Элементы 2-го периода

	1s	2s	2p				
Литий ${}_3\text{Li}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$				$1s^2 2s^1$	} s-элементы
Бериллий ${}_4\text{Be}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$1s^2 2s^2$	
Бор ${}_5\text{B}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			$1s^2 2s^2 2p^1$	} p-элементы
Углерод ${}_6\text{C}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^2 2p^2$	
Азот ${}_7\text{N}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$	
Кислород ${}_8\text{O}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$	
Фтор ${}_9\text{F}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$	
Неон ${}_{10}\text{Ne}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$	

Электронные конфигурации атомов углерода, азота и кислорода соответствуют *правилу Гунда*, которое определяет порядок заполнения электронами орбиталей одного подуровня. Согласно этому правилу, на одном подуровне электроны располагаются так, чтобы абсолютное значение суммы их спиновых квантовых чисел было максимальным. Например, в атоме углерода по правилу Гунда электроны должны располагаться на $2p$ -подуровне так:



(абсолютное значение суммы спиновых квантовых чисел в обоих случаях равно 1).

Не соответствуют правилу Гунда, т. е. не являются стабильными конфигурации:



так как в обоих случаях сумма спиновых квантовых чисел равна 0 (что меньше 1).

Иными словами, согласно правилу Гунда, число неспаренных электронов на данном подуровне должно быть максимальным, причем эти электроны должны иметь параллельные спины.

В атоме неона 1-й и 2-й энергетические уровни полностью заполнены электронами. Эту завершенную десятиэлектронную структуру в электронных формулах можно условно обозначить как $[\text{Ne}]$, а в электронно-графических формулах как $\boxed{\text{Ne}}$.

Элементы 3-го периода

		3s	3p			
Натрий $_{11}\text{Na}$	Ne	↑				$[\text{Ne}]3s^1$
Магний $_{12}\text{Mg}$	Ne	↑↓				$[\text{Ne}]3s^2$
Алюминий $_{13}\text{Al}$	Ne	↑↓	↑			$[\text{Ne}]3s^23p^1$
Кремний $_{14}\text{Si}$	Ne	↑↓	↑	↑		$[\text{Ne}]3s^23p^2$
Фосфор $_{15}\text{P}$	Ne	↑↓	↑	↑	↑	$[\text{Ne}]3s^23p^3$
Сера $_{16}\text{S}$	Ne	↑↓	↑↓	↑	↑	$[\text{Ne}]3s^23p^4$
Хлор $_{17}\text{Cl}$	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$[\text{Ne}]3s^23p^5$
Аргон $_{18}\text{Ar}$	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$[\text{Ne}]3s^23p^6$

} s-элементы

} p-элементы

Как видно из приведенных конфигураций, в атомах элементов 3-го периода электроны последовательно заполняют 3s- и 3p-подуровни.

В соответствии с рис. 5, 3d-подуровень имеет бóльшую энергию, чем 4s-подуровень. Поэтому в атомах первых двух элементов 4-го периода заполняется 4s-подуровень. И лишь у следующих за ними элементов застраивается 3d-подуровень (табл. 7).

Анализируя приведенные выше электронные конфигурации, можно сделать следующие выводы:

1. Число энергетических уровней, заполняемых электронами в атомах всех элементов одного периода, одинаково и равно номеру периода. Поэтому можно дать следующее определение периода:

● **Период в периодической системе элементов — это последовательность расположенных в порядке возрастания заряда ядра элементов, в атомах которых электроны заполняют одинаковое число энергетических уровней, равное номеру периода.**

2. Каждый период начинается двумя элементами, в атомах которых электроны в последнюю очередь заполняют s-подуровень внешнего электронного слоя. Такие элементы называются s-элементами.

Таблица 7

Элементы 4-го периода

	3s						3d						4s					
Калий $_{19}\text{K}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑							↑					
Кальций $_{20}\text{Ca}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑							↑↓					
Скандий $_{21}\text{Sc}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑						↑↓					
Титан $_{22}\text{Ti}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑					↑↓					
Ванадий $_{23}\text{V}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑				↑↓					
Хром $_{24}\text{Cr}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑					
Марганец $_{25}\text{Mn}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑↓					
Железо $_{26}\text{Fe}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑↓					
Кобальт $_{27}\text{Co}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑↓					
Никель $_{28}\text{Ni}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑↓					
Медь $_{29}\text{Cu}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑					
Цинк $_{30}\text{Zn}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑			↑↓					
Галлий $_{31}\text{Ga}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑				
Германий $_{32}\text{Ge}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑			
Мышьяк $_{33}\text{As}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑	↑		
Селен $_{34}\text{Se}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑	↑	↑	
Бром $_{35}\text{Br}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Криптон $_{36}\text{Kr}$	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

3s-элементы

$[\text{Ne}]3s^2 3p^6 4s^1$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^3 4s^1$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

d-элементы

$[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^1 4s^1$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^1$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^2$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
 $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

p-элементы

Первый период, содержащий всего два элемента, начинается и заканчивается *s*-элементом.

Второй и третий периоды содержат по 8 элементов. В каждом из этих периодов после двух *s*-элементов следуют 6 элементов, в атомах которых электроны в последнюю очередь заполняют *p*-подуровень внешнего электронного слоя. Такие элементы называются *p-элементами*.

Первый, второй и третий периоды являются *малыми периодами*.

В *четвертом периоде* после двух *s*-элементов (К и Са) следуют 10 элементов (от Sc до Zn), в атомах которых электроны в последнюю очередь заполняют *d*-подуровень предвнешнего электронного слоя. Такие элементы называются *d-элементами*. На внешнем электронном слое в атомах большинства *d*-элементов находится 2 электрона. В четвертом периоде атомы только двух *d*-элементов — хрома и меди — содержат на внешнем слое по одному электрону. Это объясняется «проскоком» одного электрона с $4s$ - на $3d$ -подуровень, причиной которого является особая устойчивость электронных конфигураций $3d^5$ и $3d^{10}$. *d*-Элементы называют также *переходными элементами*, поскольку они располагаются между *s*-элементами и завершающими период *p*-элементами.

Пятый период по своей структуре является аналогом четвертого. Он также содержит 18 элементов (два *s*-элемента, 10 *d*-элементов и 6 *p*-элементов).

Шестой период содержит 32 элемента. Кроме двух *s*-, десяти *d*- и шести *p*-элементов он включает также 14 *f*-элементов, в атомах которых в последнюю очередь заполняются электронами *f*-подуровень третьего снаружи электронного слоя, т. е. $4f$. Эти элементы следуют после лантана ${}_{57}\text{La}$, по свойствам очень похожи на лантан и поэтому называются *лантаноидами*. Лантаноиды размещают в нижней части периодической системы.

Четвертый, пятый и шестой периоды являются *большими периодами*.

Седьмой период называется *незавершенным*. Он, как и 6-й период, должен содержать 32 элемента, однако в настоящее время включает только 23 элемента. Среди них два *s*-элемента (Fr и Ra), четырнадцать *f*-элементов,

следующих после актиния ${}_{89}\text{Ac}$ и называющихся *актиноидами* (они, как и лантаноиды, вынесены в нижнюю часть периодической системы), а также семь *d*-элементов. Все элементы, расположенные после ${}_{92}\text{U}$, или *трансурановые элементы* ($Z=93-109$) в природных объектах не обнаружены и были искусственно синтезированы с помощью различных ядерных реакций.

3. Каждый период (кроме 1-го и 7-го) заканчивается элементом — благородным газом, атомы которого на внешнем электронном слое содержат 8 электронов, т. е. *электронный октет* (ns^2np^6). Это максимально возможное число электронов на внешнем электронном слое нейтральных атомов. Внешний электронный слой, содержащий октет электронов, является *завершенным*. Завершенную структуру $1s^2$ (*электронный дублет*) имеет также атом благородного газа гелия He.

Вопросы и упражнения

1. В атоме какого элемента в основном состоянии число спаренных электронов в два раза больше числа неспаренных электронов?
2. Атом какого элемента второго периода в основном состоянии содержит максимальное число неспаренных электронов?
3. Чему равно общее число *s*- и *p*-элементов среди элементов с порядковыми номерами от 1 до 100?
4. Атом какого элемента содержит 10 электронов на третьем энергетическом уровне в основном состоянии?
5. Сколько электронов находится на внешнем электронном слое в атомах ряда элементов от скандия Sc до цинка Zn?
6. Напишите символы, порядковые номера и электронные формулы трех элементов, атомы которых в основном состоянии содержат по одному электрону на *4s*-подуровне? К каким электронным семействам (*s*-, *p*-, *d*-) относятся эти элементы?
7. Сколько энергетических уровней заполняется электронами в атоме:

а) скандия ${}_{21}\text{Sc}$;	б) германия ${}_{32}\text{Ge}$;
в) европия ${}_{63}\text{Eu}$;	г) менделевия ${}_{101}\text{Md}$?
8. Атом имеет 36 протонов в ядре. Сколько заполненных орбиталей имеется в его электронной оболочке?
9. Атом какого элемента четвертого периода содержит максимальное число неспаренных электронов?
10. Как называется элемент, в атоме которого на *s*-орбиталях имеется всего 5 электронов?

11. Какие из приведенных ниже электронных формул соответствуют *s*-элементам четвертого периода:

- а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$;
 в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$;
 д) $1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 4s^1$?

1.1.6. Периодичность изменения свойств элементов при увеличении зарядов ядер их атомов

Составим таблицу, расположив друг под другом *s*- и *p*-элементы первых четырех периодов:

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1-й период	$\frac{1}{1s^1} \text{H}$							$\frac{2}{1s^2} \text{He}$
2-й период	$\frac{3}{2s^1} \text{Li}$	$\frac{4}{2s^2} \text{Be}$	$\frac{5}{2s^2 2p^1} \text{B}$	$\frac{6}{2s^2 2p^2} \text{C}$	$\frac{7}{2s^2 2p^3} \text{N}$	$\frac{8}{2s^2 2p^4} \text{O}$	$\frac{9}{2s^2 2p^5} \text{F}$	$\frac{10}{2s^2 2p^6} \text{Ne}$
3-й период	$\frac{11}{3s^1} \text{Na}$	$\frac{12}{3s^2} \text{Mg}$	$\frac{13}{3s^2 3p^1} \text{Al}$	$\frac{14}{3s^2 3p^2} \text{Si}$	$\frac{15}{3s^2 3p^3} \text{P}$	$\frac{16}{3s^2 3p^4} \text{S}$	$\frac{17}{3s^2 3p^5} \text{Cl}$	$\frac{18}{3s^2 3p^6} \text{Ar}$
4-й период	$\frac{19}{4s^1} \text{K}$	$\frac{20}{4s^2} \text{Ca}$	$\frac{31}{4s^2 4p^1} \text{Ga}$	$\frac{32}{4s^2 4p^2} \text{Ge}$	$\frac{33}{4s^2 4p^3} \text{As}$	$\frac{34}{4s^2 4p^4} \text{Se}$	$\frac{35}{4s^2 4p^5} \text{Br}$	$\frac{36}{4s^2 4p^6} \text{Kr}$
	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$

Под символами элементов в этой таблице приведены электронные конфигурации внешних электронных слоев их атомов.

s- и *p*-Элементы составляют *главные подгруппы* периодической системы элементов (или *подгруппы «А»*).

Как видно из таблицы, атомы элементов одной подгруппы имеют одинаковое число электронов на внешнем электронном слое. Их структуры могут быть выражены общей электронной формулой (эти общие формулы указаны в нижней строке таблицы). Таким образом, можно дать следующее определение главной подгруппы:

● **Главная подгруппа (подгруппа А) периодической системы** — это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем слое, равное номеру подгруппы.

Свойства элементов определяются в первую очередь структурой внешнего электронного слоя их атомов. Поэтому элементы одной подгруппы являются *элементами-аналогами*, т. е. элементами, имеющими сходные свойства.

Следовательно, *при увеличении порядкового номера (заряда ядра) в атомах элементов последовательно увеличивается общее число электронов, а число электронов на внешнем электронном слое изменяется периодически, что и приводит к периодическому изменению свойств химических элементов.*

В этом заключается смысл *периодического закона*, являющегося одним из фундаментальных законов химии. В настоящее время он обычно формулируется так:

● *Свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома, или порядкового номера элемента.*

Вывод о периодичности изменения свойств элементов является совершенно очевидным после рассмотрения электронного строения атомов. Однако периодический закон был открыт русским химиком Д.И. Менделеевым еще в 1869 г., когда о сложном строении атомов еще ничего не было известно. Это стало возможным потому, что Менделеев выбрал в качестве главной характеристики элемента его атомную массу, последовательность увеличения которой, в целом, совпадает с последовательностью увеличения зарядов ядер атомов.

Графическим выражением периодического закона является периодическая система элементов (ПСЭ).

В обычно используемой в России короткой форме ПСЭ каждая из восьми групп состоит из двух подгрупп: главной (А) и побочной (В). Как уже было отмечено выше, в главных подгруппах находятся только *s*- и *p*-элементы. *d*-Элементы образуют *побочные подгруппы*.

● *Побочная подгруппа (подгруппа В) периодической системы — это вертикальный ряд d-элементов, атомы которых имеют одинаковое суммарное число электронов на d-подуровне предвнешнего слоя и s-подуровне внешнего слоя. Для d-элементов III–VII групп это число равно номеру группы.*

Дополнительный материал

Создатель периодической системы химических элементов Дмитрий Иванович Менделеев родился в 1834 г. в Тобольске. Закончив Тобольскую гимназию, в 1850 г. Д.И. Менделеев поступил в Петербургский педагогический институт на физико-математический факультет. Еще будучи студентом последнего курса, в 1854 г. Менделеев опубликовал свой первый научный труд — статью, посвященную химическому анализу одного из минералов. В 1857 г. Менделеев стал приват-доцентом при Петербургском университете. В январе 1865 г. Дмитрий Иванович защищает докторскую диссертацию, посвященную исследованию растворов. На основе этих исследований впоследствии была создана химическая (гидратная) теория растворов, с которой вы познакомитесь в ходе дальнейшего изучения курса химии.

Осенью 1865 г. Менделеев был утвержден в должности профессора химической технологии Петербургского университета и начал читать курс неорганической химии.

Менделеева захватила идея создания нового учебника по неорганической химии, который бы отражал современный уровень развития химической науки. Именно в ходе работы над этим учебником Менделеев в результате тщательного изу-



Д.И. Менделеев (1834–1907)

чения свойств химических элементов и их соединений пришел к выводу о том, что они находятся в периодической зависимости от атомного веса (массы) элемента. Сообщение об этом открытии было сделано 6 марта 1869 г. на заседании Русского химического общества. Указанная дата и считается «днем рождения» Периодического закона и Периодической системы химических элементов.

Научные интересы Менделеева были чрезвычайно широки. В 1874 г., изучая газы, он вывел общее уравнение состояния идеального газа, известное как уравнение Клапейрона—Менделеева. Дмитрий Иванович предложил принцип дробной перегонки нефти, выдвинул идею о подземной газификации угля, совершил в 1887 г. полет на воздушном шаре для наблюдения солнечного затмения, разработал технологию изготовления нового типа бездымного пороха. Работая с 1892 г. в должности ученого хранителя Палаты мер и весов, Менделеев существенно способствовал развитию метрического дела в России.

Д.И. Менделеев являлся членом или почетным членом более 90 академий наук, научных обществ, университетов и институтов разных стран мира. Имя Менделеева носят химический элемент № 101 (менделевий Md), минерал, кратер на обратной стороне Луны, подводный горный хребет, Всероссийское химическое общество.

Скончался Д.И. Менделеев 20 января 1907 г. Во время его похорон над траурной процессией возвышался громадный транспарант, на котором была изображена периодическая система.

Вопросы и упражнения

1. Сколько электронов на внешнем слое содержат атомы элементов побочных подгрупп?
2. Перечислите элементы, составляющие побочную подгруппу восьмой группы.
3. Охарактеризуйте положение в периодической системе следующих элементов: а) цинк $_{30}\text{Zn}$; б) платина $_{78}\text{Pt}$; в) гелий $_{4}\text{He}$; г) сурьма $_{51}\text{Sb}$.
4. Как формулировал периодический закон Д.И. Менделеев?
5. По положению элементов в периодической системе определите число электронных слоев и число электронов на внешнем слое в атомах: а) углерода $_{6}\text{C}$; б) серы $_{16}\text{S}$; в) цезия $_{55}\text{Cs}$; г) кальция $_{20}\text{Ca}$; д) висмута $_{83}\text{Bi}$; е) йода $_{53}\text{I}$; ж) ксенона $_{54}\text{Xe}$. Напишите для каждого из этих элементов электронную и электронно-графическую формулы внешнего слоя.

6. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из следующих элементов: а) ${}_6\text{C}$; б) ${}_{56}\text{Ba}$; в) ${}_{41}\text{Nb}$; г) ${}_{35}\text{Br}$; д) ${}_{37}\text{Rb}$; е) ${}_{26}\text{Fe}$; ж) ${}_{17}\text{Cl}$. Какой подуровень заполняется последним в атомах этих элементов?

1.1.7. Металлические и неметаллические свойства химических элементов

В каждом периоде ПСЭ слева направо происходит последовательное увеличение зарядов ядер атомов, что обуславливает усиление притяжения электронов к ядру, сжатие электронных облаков и уменьшение радиуса атомов. В связи с этим наименьшей прочностью связи электронов внешнего слоя с ядром характеризуются атомы элементов, находящихся в начале периодов. Таким образом, атомы именно этих элементов наиболее легко отдают электроны.

● *Способность атомов элементов отдавать электроны называется металличностью.*

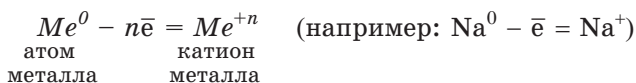
Атомы элементов, находящихся в конце каждого периода, обладают большим *сродством к электрону*, т. е. стремлением к присоединению «чужих» электронов, результатом чего является образование заверщенного внешнего электронного слоя (электронного октета).

● *Способность атомов элементов присоединять электроны называется неметаллическостью.*

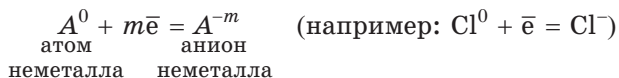
Все элементы можно разделить на *металлы* и *неметаллы*.

● *Металлы — это элементы, атомы которых более или менее легко отдают электроны и практически не обладают способностью присоединять электроны.*

Отдавая электроны, атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы — *катионы*:



● **Типичные неметаллы** — это элементы, для атомов которых характерна способность к присоединению электронов с образованием отрицательно заряженных ионов — анионов:



Итак, в периодах слева направо металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические — усиливаются.

Например, в 3-м периоде самым активным металлом является натрий Na. Металлами являются также магний Mg и алюминий Al, но их активность меньше. Остальные элементы периода относятся к неметаллам, среди которых самый активный — хлор Cl. Последним элементом периода является благородный газ аргон Ar, атомы которого имеют завершённую структуру внешнего слоя и поэтому отличаются чрезвычайной химической инертностью.

В больших периодах число элементов-металлов намного больше, чем в малых периодах. Например, в 4-м периоде первые два *s*-элемента являются активными металлами (K и Ca). К металлам средней активности относятся 10 *d*-элементов (от Sc до Zn), а также два *p*-элемента (Ga и Ge). И только 4 элемента (As, Se, Br, Kr) проявляют неметаллические свойства, которые в наибольшей степени выражены у брома Br.

В главных подгруппах сверху вниз число электронных слоев в атомах элементов увеличивается, что приводит к возрастанию радиусов атомов и, соответственно, к уменьшению прочности связи электронов внешнего слоя с ядром. Поэтому в главных подгруппах металличность элементов сверху вниз усиливается, а неметаллическость — ослабляется.

В главных подгруппах I и II групп содержатся только металлы (исключение — водород H), причем самым активным металлом первой группы является цезий Cs, а второй — барий Ba (если не рассматривать радиоактивные элементы франций Fr и радий Ra).

В главной подгруппе III группы самый верхний элемент — бор В — проявляет неметаллические свойства, все остальные элементы являются металлами.

С продвижением по ПСЭ слева направо число элементов-неметаллов в главных подгруппах увеличивается (два в IV группе, три в V группе и т. д.).

В побочных подгруппах, как уже отмечалось, находятся только *d*-элементы, относящиеся к металлам. Характер изменения металличности в каждой побочной подгруппе достаточно сложен и не столь закономерен, как в главных подгруппах.

Таким образом, наиболее активные металлы расположены в левой нижней части ПСЭ, а наиболее активные неметаллы — в правой верхней части.

В целом же, если провести диагональ от бора ${}^5\text{В}$ к астату ${}^{85}\text{At}$, то все элементы (кроме Н), расположенные слева от этой диагонали, являются металлами, а справа от диагонали в главных подгруппах находятся неметаллы, а в побочных подгруппах — металлы. Общее число элементов-металлов примерно в 4 раза больше общего числа элементов-неметаллов.

● Количественным критерием принадлежности элемента к металлам или неметаллам является электроотрицательность, которая характеризует способность атома данного элемента притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи с другим атомом.

В обычно используемой шкале относительных электроотрицательностей (ОЭО) за единицу принята ОЭО лития Li.

Чем больше ОЭО элемента, тем сильнее выражена его неметалличность; чем меньше ОЭО элемента, тем более активным металлом он является. Для большинства металлов $\text{ОЭО} < 2$, для большинства неметаллов $\text{ОЭО} > 2$. Самый электроотрицательным элементом является фтор F ($\text{ОЭО} = 4,0$), наименьшую электроотрицательность имеет цезий Cs ($\text{ОЭО} = 0,7$).

ОЭО элементов главных подгрупп 1–6 периодов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Относительные электроотрицательности химических элементов главных подгрупп

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,6	Bi 1,9	Po 1,8	At 2,3

Вопросы и упражнения

1. Расположите следующие элементы в порядке увеличения их металлической активности: алюминий, калий, кальций, магний, цезий.
2. Расположите следующие элементы в порядке увеличения их неметалличности: хлор, сера, селен, мышьяк.
3. К какому электронному семейству элементов (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-) относится большинство неметаллов?
4. Какой элемент пятого периода является наиболее активным металлом, а какой проявляет наиболее выраженные неметаллические свойства?
5. Атомы каких элементов — металлов или неметаллов — имеют обычно большее число электронов на внешнем электронном слое?
6. Расположите следующие элементы в порядке увеличения их атомных радиусов: кислород, кремний, магний, углерод.

1.1.8. Химическая связь и строение вещества. Ковалентная связь

В предыдущих параграфах были рассмотрены основы теории строения атома, которые необходимы для понимания строения веществ.

Разные вещества имеют различное строение. Среди них только благородные газы — *гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn* — существуют в виде **свободных (изолированных) атомов**. Это обусловлено высокой устойчивостью их электронных структур (электронный дублет $1s^2$ у He и электронный октет ns^2np^6 на внешнем слое в атомах остальных благородных газов).

Все другие вещества состоят из **связанных атомов**. Силы, которые обуславливают связь между атомами, получили название «**химическая связь**». По своей природе эти силы являются электростатическими. Они представляют собой различные виды взаимодействия электрических зарядов (электронов и ядер взаимодействующих атомов).

Результатом связывания атомов является образование более сложных структур — **молекул, молекулярных ионов, свободных радикалов**, а также **ионных, атомных и металлических кристаллических решеток**.

Существование этих структур обусловлено различными типами химической связи. Важнейшие из них: **ковалентная, ионная, металлическая, водородная связи**.

Ковалентная связь является причиной образования большинства молекул, молекулярных ионов, свободных радикалов и атомных кристаллических решеток.

Ионная связь обуславливает существование молекул ионных соединений и ионных кристаллических решеток.

Металлическая связь осуществляет взаимодействие между атомами в простых веществах — металлах.

Водородная связь существует *внутри* молекул отдельных веществ, а также возникает между молекулами некоторых веществ.

Рассмотрим каждый из этих типов химической связи.

Ковалентная связь

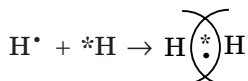
При образовании химической связи между атомами главную роль играют их **валентные электроны**, т. е. электроны, которые находятся на внешнем электронном слое и наименее прочно связаны с ядром атома.

Как уже было отмечено, самыми устойчивыми являются внешние электронные оболочки благородных газов ($1s^2$ и ns^2np^6). Атомы других элементов при образовании молекул стремятся приобрести устойчивую восьмизлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки. Каким образом это происходит?

В 1916 г. Г. Льюис (США) высказал идею о том, что химическая связь возникает в результате образования **общих электронных пар** между взаимодействующими атомами. Эта идея легла в основу **теории ковалентной связи**.

Рассмотрим сущность этой теории на примере образования простейшей молекулы — **молекулы водорода H_2** .

Электронная формула атома водорода — $1s^1$. При взаимодействии двух атомов водорода их неспаренные электроны объединяются и образуют общую электронную пару, т. е. пару, которая принадлежит обоим атомам. Схематично образование общей электронной пары можно показать следующим образом:



Таким образом, в образующейся молекуле каждый атом водорода имеет два электрона, следовательно, приобретает устойчивую электронную структуру $1s^2$ (как у атома гелия). Общую электронную пару в графических формулах молекул показывают в виде черточки: **$H-H$** .

● **Число ковалентных связей, образуемых атомом данного элемента с другими атомами в данной молекуле, называется валентностью элемента.**

Каждый атом водорода в молекуле H_2 образует одну химическую связь, т. е. является одновалентным. Валентность обычно записывается римскими цифрами над символом элемента:



Очевидно, что атом водорода, имея всего один электрон, не способен образовать больше одной ковалентной связи. Следовательно, водород (как и некоторые другие элементы) имеет *постоянную валентность*; во всех соединениях валентность водорода равна I.

Любая молекула является устойчивой только в том случае, если при ее образовании из атомов происходит уменьшение полной энергии системы. Поэтому образование химической связи — это процесс, который сопровождается выделением энергии.

Энергия системы из двух сближающихся атомов водорода, которые имеют электроны с **параллельными спинами**, при уменьшении расстояния между атомами увеличивается, т. е. образования устойчивой молекулы не происходит. Если же атомы имеют электроны с **антипараллельными спинами**, то при сближении атомов энергия понижается и достигает минимума при расстоянии между ядрами атомов $r_0 = 0,87 \text{ \AA}$. Следовательно, таково расстояние между ядрами атомов водорода в образующейся устойчивой молекуле H_2 . Эта величина меньше суммы двух атомных радиусов ($0,53 \text{ \AA} + 0,53 \text{ \AA} = 1,06 \text{ \AA}$).

Отсюда был сделан вывод о том, что **при образовании ковалентной связи происходит перекрывание облаков электронов, имеющих антипараллельные спины**.

Область перекрывания электронных облаков — это область высокого отрицательного заряда, который притягивает положительно заряженные ядра атомов.

Схематично перекрывание электронных облаков в молекуле H_2 показано на рис. 6.

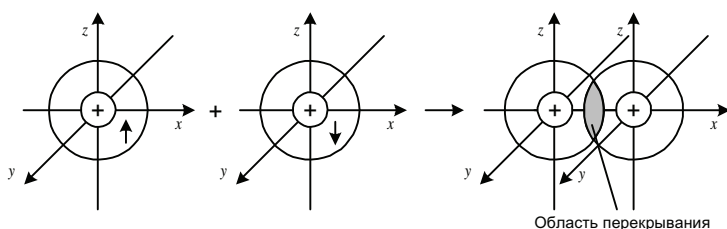
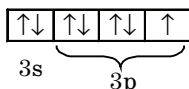
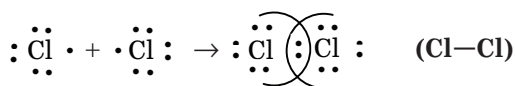


Рис. 6. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы водорода

Рассмотрим образование ковалентной связи в молекуле хлора Cl_2 . Электронная формула внешнего слоя атома хлора: $3s^2 3p^5$, электронно-графическая формула:



Один из p -электронов в атоме хлора является неспаренным. При образовании молекулы неспаренные электроны двух атомов хлора образуют одну общую электронную пару; в результате каждый атом хлора приобретает электронную структуру $3s^2 3p^6$ (октет):



Атомы хлора в молекуле Cl_2 (как и атомы водорода) являются одновалентными. Однако, в отличие от водорода, для хлора валентность I не является постоянной. В других молекулах хлор может иметь и другую валентность.

Перекрытие электронных облаков в молекуле хлора показано на рис. 7.

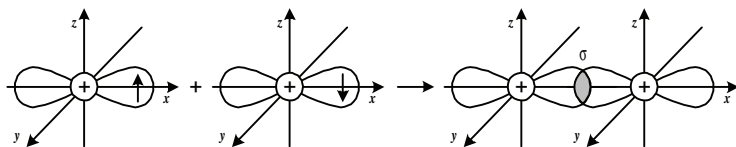


Рис. 7. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле хлора

● Если между двумя атомами образуется только одна общая электронная пара, то такая ковалентная связь называется **одинарной (простой) связью**.

Следовательно, связи в молекулах H_2 и Cl_2 являются одинарными (простыми) связями.

Как видно из рис. 6, 7, области перекрывания электронных облаков в молекулах H_2 и Cl_2 находятся на линии, которая соединяет ядра атомов.

● **Ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра атомов, называются σ -связями (сигма-связями).**

Следовательно, связи в молекулах H_2 и Cl_2 представляют собой σ -связи.

Одинарные связи всегда являются σ -связями.

Другой разновидностью ковалентных связей являются π -связи.

● **π -Связи — это ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов.**

s -Облака не могут образовывать π -связи. В образовании π -связей могут участвовать p - и d -облака. Например, π -связь образуется при перекрывании двух p -облаков, как это показано на рис. 8.

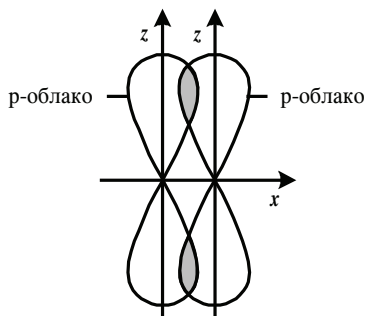


Рис. 8. Образование π -связи двумя p -облаками

π -Связи образуются в тех случаях, когда между двумя атомами возникают **две или три** общие электронные пары.

Число общих электронных пар между связанными атомами характеризует **кратность связи**.

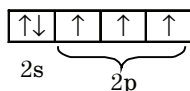
Если связь между двумя атомами образована двумя общими электронными парами, то такая связь называется **двойной связью**. Любая двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи: **$A=B$** .

Если связь между двумя атомами образована **тремя** общими электронными парами, то такая связь называется **тройной связью**. Любая тройная связь состоит из **одной σ -связи** и **двух π -связей**: $A \equiv B$.

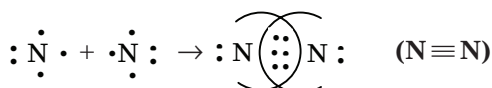
Двойные и тройные связи имеют общее название: **кратные связи**.

Образование кратных связей рассмотрим на примере молекулы азота N_2 .

Электронная формула внешнего слоя атома азота: $2s^2 2p^3$; электронно-графическая формула:



Три p -электрона в атоме азота являются неспаренными и участвуют в образовании **трех** общих электронных пар:



В результате образования трех общих электронных пар каждый атом азота приобретает устойчивую электронную структуру $2s^2 2p^6$. На рис. 9 показано перекрывание электронных облаков в молекуле азота.

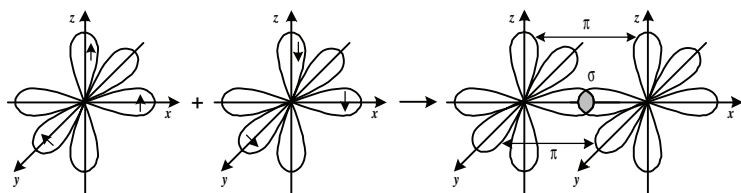


Рис. 9. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле азота

Важной характеристикой ковалентной связи является **полярность связи**.

Полярность связи зависит от **электроотрицательности** элементов, атомы которых участвуют в образовании связи (см. 1.1.7).

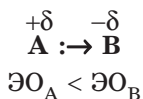
Напомним, что электроотрицательность (ЭО) элемента характеризует способность его атома в молекуле притягивать к себе общую электронную пару.

● Если ковалентная связь образуется между атомами с одинаковой ЭО, то общая электронная пара (область перекрывания электронных облаков) находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. Такая связь называется неполярной связью.

Неполярные связи существуют в молекулах простых веществ: H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 и т. д.

Молекулы с неполярными связями являются неполярными молекулами.

Если ковалентная связь образуется между атомами с различной ЭО, то общая электронная пара (область перекрывания электронных облаков) смещается в сторону атома с большей ЭО:



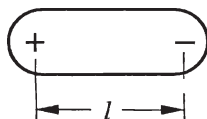
В результате смещения электронной плотности на атоме с большей ЭО возникает избыточный отрицательный заряд ($-\delta$), а на атоме с меньшей ЭО — положительный заряд ($+\delta$).

● Ковалентная связь с неравномерным распределением электронной плотности между взаимодействующими атомами называется полярной связью.

Если молекула состоит из двух атомов, которые связаны полярной связью, то такая молекула является полярной молекулой, т. е. представляет собой диполь.

● Диполь — это электронейтральная система, в которой центры положительного и отрицательного зарядов находятся на определенном расстоянии друг от друга.

Схематично диполь изображается следующим образом:



Расстояние между центрами зарядов называется **длиной диполя (l)**.

Количественной характеристикой полярности связей и молекул является **дипольный момент**.

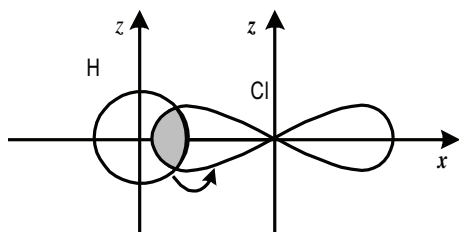
Дипольный момент $\vec{\mu}$ равен произведению заряда δ на длину диполя l :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot l$$

Чем больше дипольный момент, тем больше полярность связи и молекулы. Дипольный момент является **векторной величиной**.

Примером полярной молекулы является молекула **хлороводорода HCl**.

В результате перекрывания s -облака атома водорода и p -облака атома хлора образуется одинарная σ -связь:



Так как ЭО хлора больше ЭО водорода, связь в молекуле HCl является полярной связью. Следовательно, молекула HCl представляет собой диполь.

Чем больше разность ЭО связанных атомов, тем сильнее смещается электронная плотность к атому более электроотрицательного элемента, тем больше дипольный момент молекулы. Например, в ряду молекул: $\text{HI} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HCl}$ разность ЭО и полярность связей и молекул увеличиваются:

	H—I	H—Br	H—Cl
ЭО:	2,1 2,5	2,1 2,8	2,1 3,0
Δ ЭО:	0,4	0,7	0,9

➔

Полярность связей и молекул увеличивается

Если молекула состоит из трех или большего числа атомов, **дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных молекул всех связей в этой молекуле**.

Для определения дипольного момента молекулы необходимо знать расположение в пространстве векторов дипольных моментов связей, которое зависит от геометрического строения молекулы.

Рассмотрим, например, строение молекулы воды H_2O и определим, является ли эта молекула полярной или неполярной.

Атом кислорода имеет на p -подуровне внешнего электронного слоя 2 неспаренных электрона. Расположенные под углом 90° p -облака этих электронов перекрываются с s -облаками двух атомов водорода и образуют две одинарные σ -связи, как это показано на рис. 10. Каждая

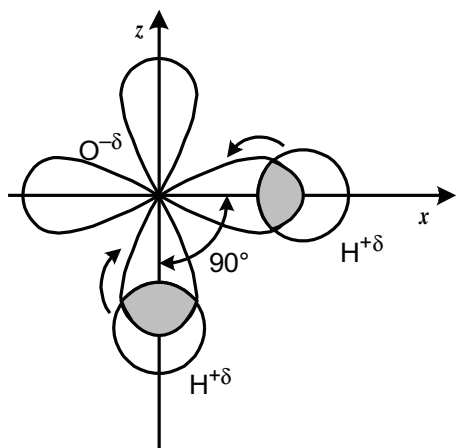


Рис. 10. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле воды

связь $\text{O}-\text{H}$ является полярной связью, так как $\text{ЭО}(\text{O}) > \text{ЭО}(\text{H})$; области перекрывания электронных облаков смещаются к атому кислорода, на котором возникает избыточный отрицательный заряд. На атомах водорода появляются избыточные положительные заряды. Отталкивание между этими одноименными зарядами обуславливает увеличение угла между связями до $104,5^\circ$. Схематично строение молекулы воды с изображением дипольных моментов связей $\text{O}-\text{H}$ и дипольного момента молекулы в целом показано на рис. 11.

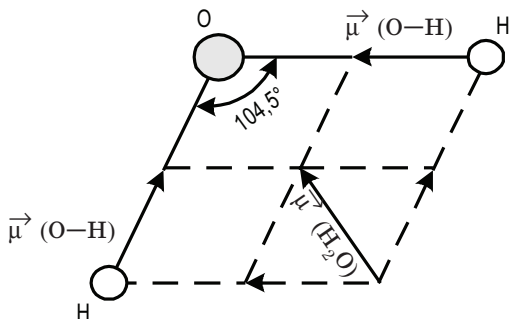


Рис. 11. Определение дипольного момента молекулы воды

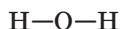
Дипольный момент молекулы воды равен сумме дипольных моментов двух связей O—H:

$$\vec{\mu}(\text{H}_2\text{O}) = \vec{\mu}(\text{O—H}) + \vec{\mu}(\text{O—H})$$

Эта сумма определяется по правилу параллелограмма. Как видно из рис. 11, молекула воды характеризуется определенной величиной дипольного момента, т. е. является **полярной молекулой (диполем)**.

Однако существует достаточно много молекул, которые содержат **полярные связи**, но сами являются **неполярными**. Примеры таких молекул будут рассмотрены в следующем параграфе.

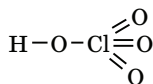
Графической формулой молекулы воды является



Эта формула показывает, что атом кислорода является двухвалентным элементом. Заметим, что валентность II для элемента кислорода является постоянной, так же, как валентность I для водорода. В то же время большинство элементов имеют переменную валентность. Причины этого рассматриваются в следующем параграфе.

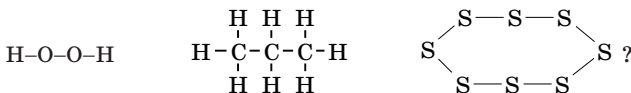
Вопросы и упражнения

1. Молекула хлорной кислоты имеет следующую графическую формулу:

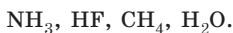


Сколько σ - и π -связей в этой молекуле? Какая связь является наиболее полярной?

2. Сколько полярных и неполярных связей в следующих молекулах:



3. Расположите формулы следующих веществ в порядке увеличения полярности связей в их молекулах:



4. В какой из следующих молекул все связи являются полярными: Br_2 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 ? Напишите графические формулы этих молекул, учитывая, что валентность брома равна I, а валентность углерода — IV.
5. Изобразите схему перекрывания электронных облаков в молекуле аммиака NH_3 .
6. Молекула углекислого газа CO_2 имеет графическую формулу $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и линейное строение (т. е. ядра всех атомов в молекуле находятся на одной прямой линии). Сколько σ - и π -связей в этой молекуле? Являются ли полярными связи в этой молекуле? Полярной или неполярной является молекула углекислого газа?
7. Напишите графическую формулу серной кислоты H_2SO_4 , учитывая, что сера в этой молекуле имеет валентность VI. Сколько σ - и π -связей в этой молекуле? Сколько кратных связей в этой молекуле? Какие связи являются наиболее полярными?

1.1.9. Валентность элементов в ковалентных соединениях

Теория строения атома и теория ковалентной связи объясняют физический смысл понятия «валентность элемента».

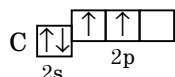
В образовании ковалентных связей участвуют неспаренные электроны, поэтому валентность элемента (т. е. число химических связей, которые образует атом этого элемента) определяется **числом неспаренных электронов в его атоме**.

Число неспаренных электронов в атомах многих элементов при образовании химических связей может увеличиваться в результате перехода атомов из **основного состояния в возбужденное состояние**.

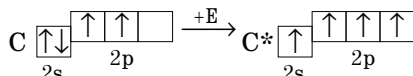
Возбужденное состояние атома — это состояние с **более высокой энергией**, чем основное. Процесс перехода атома из основного в возбужденное состояние называется **возбуждением атома**.

Возбуждение атома при образовании химических связей обычно представляет собой **разъединение спаренных электронов и переход одного из них с данного подуровня на свободную орбиталь другого подуровня**. Как правило, этот переход происходит в пределах одного энергетического уровня. В процессе возбуждения изменяется спиновое квантовое число электрона, который переходит с одного подуровня на другой.

Рассмотрим, например, процесс возбуждения **атома углерода**. В основном состоянии атом углерода имеет на p -подуровне два неспаренных электрона:



Валентность углерода в основном состоянии равна двум. При поглощении энергии (E) один из электронов $2s$ -подуровня переходит на свободную орбиталь $2p$ -подуровня, в результате число неспаренных электронов увеличивается до четырех:



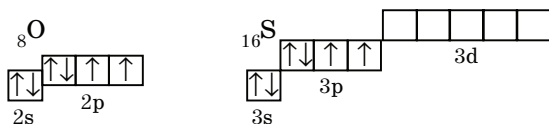
В возбужденном состоянии углерод является **четыревалентным**. Такую валентность углерод проявляет в большинстве соединений.

Таким образом, **переход атома в возбужденное состояние обуславливает увеличение валентности элемента и является причиной существования переменной валентности**.

Затраты энергии на возбуждение атомов компенсируются той энергией, которая выделяется при образовании дополнительных химических связей.

Возбуждение атомов при образовании химических связей возможно не для всех элементов. Этим объясняется существование элементов с постоянной валентностью.

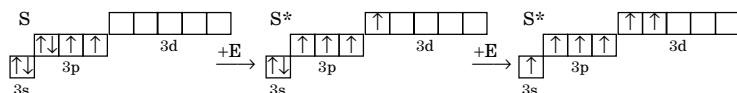
Например, атомы **кислорода O** и **серы S** имеют одинаковую конфигурацию внешнего электронного слоя — s^2p^4 , так как кислород и сера находятся в главной подгруппе VI группы. В основном (невозбужденном) состоянии атомы кислорода и серы имеют по два неспаренных электрона на внешнем электронном слое:



Поэтому в основном состоянии кислород и сера имеют одинаковую валентность, равную **II**.

Атом кислорода не может перейти в возбужденное состояние, потому что на 2-м энергетическом уровне нет свободных орбиталей (отсутствует *d*-подуровень). Это и является причиной **постоянной валентности** кислорода во всех соединениях.

Для атома серы переход в возбужденное состояние возможен. В процессе возбуждения электроны атома серы переходят с 3*s*- и 3*p*-подуровней на свободные орбитали 3*d*-подуровня:



В возбужденных состояниях (обозначаются символом элемента со звездочкой) валентность серы равна **IV** и **VI**.

Число неспаренных электронов в основном и возбужденных состояниях атомов и максимальная валентность элементов 2-го и 3-го периодов представлены в табл. 9.

Таблица 9

Взаимосвязь между высшей валентностью элемента и числом неспаренных электронов

№ группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	I	II	III	IV	V	VI	VII
Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Число неспаренных электронов в основном состоянии	1	0	1	2	3	2	1	1	0	1	2	3	2	1
Число неспаренных электронов в возбужд. состоянии	—	2	3	4	—	—	—	—	2	3	4	5	4 6	3 5 7
Высшая валентность	I	II	III	IV	III	II	I	I	II	III	IV	V	VI	VII

Данные табл. 9 показывают, что максимальное число неспаренных электронов, а соответственно, и высшая валентность элемента равны номеру группы, в которой он находится. Исключениями являются **фтор F**, **кислород O** и **азот N**, атомы которых не могут переходить в возбужденное состояние. (Характер химических связей и валентное состояние азота в соединениях типа N_2O_5 , HNO_3 и др., где азот формально пятивалентен, будут рассмотрены далее).

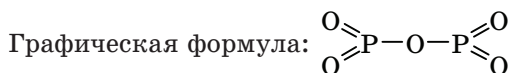
Как уже указывалось выше, постоянную валентность, равную соответственно I и II, имеют элементы водород H и кислород O. Перечислим все остальные элементы с постоянной валентностью:

Постоянная валентность	Элементы
I	Элементы главной подгруппы I группы (щелочные металлы): Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; элемент главной подгруппы VII группы фтор F
II	Все элементы II группы (кроме Hg): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd
III	Элементы главной подгруппы III группы: бор B и алюминий Al

Для большинства бинарных соединений, т. е. соединений, молекулы которых состоят из атомов двух элементов A_mB_n , существует *правило валентности*, согласно которому произведение валентности x элемента A на число его атомов m должно быть равно произведению валентности y элемента B на число его атомов n :

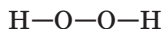
$$x \cdot m = y \cdot n$$

Например, $\overset{V}{P}_2\overset{II}{O}_5$; $5 \cdot 2 = 2 \cdot 5$; $10 = 10$



Правило валентности не применяется для бинарных соединений, в которых атомы одного элемента непосредственно соединяются друг с другом. Например, правилу

валентности не подчиняется *пероксид водорода* H_2O_2 , так как в его молекуле существует связь между атомами кислорода:



Как видно из графической формулы, сумма валентностей атомов водорода равна 2, а сумма валентностей атомов кислорода — 4.

Вопросы и упражнения

1. Хлор в своих соединениях, как правило, имеет валентности I, III, V, VII. Напишите электронные и электронно-графические формулы внешнего электронного слоя атома хлора в основном и в возбужденных состояниях, объясняющие существование указанных валентностей хлора.
2. Марганец в соединениях с кислородом проявляет следующие валентности: II, III, IV, VII. Напишите молекулярные и графические формулы соединений Mn_xO_y с указанными валентностями марганца.
3. Чему равны валентности элементов в следующих бинарных соединениях: $AlBr_3$, BeS , SO_2 , NH_3 ?
4. Атомы каких элементов второго периода в основном или в возбужденном состоянии проявляют валентность, равную II?
5. В атомах d -элементов валентными являются как s -электроны внешнего слоя, так и d -электроны предвнешнего слоя. Поэтому высшая валентность элементов не только главных, но и побочных подгрупп, как правило, равна номеру группы. Подтвердите это утверждение на примере элементов седьмой группы марганца и хлора. Напишите электронно-графические формулы их валентных подуровней в возбужденных состояниях.
6. Большинство углеводородов C_xH_y не подчиняются правилу валентности, поскольку атомы углерода в них соединяются друг с другом. Учитывая это, напишите графические формулы следующих углеводородов: C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_2 , C_3H_4 . Сколько σ - и π -связей образует каждый атом углерода, валентность которого во всех соединениях равна IV?

1.1.10. Геометрическая форма молекул ковалентных соединений

В параграфе 1.1.8 было рассмотрено образование двухатомных молекул H_2 , Cl_2 , N_2 , HCl и трехатомной молекулы H_2O . Двухатомные молекулы, разумеется, имеют *линейное строение*. Молекула H_2O , как было показано, имеет *угловое строение*. Однако это не единственно возможная форма для трехатомных молекул. Для рассмотрения других геометрических форм трех-, четырех- и пятиатомных молекул необходимо познакомиться с понятием «гибридизация атомных орбиталей».

В возбужденных атомах неспаренные электроны находятся на разных подуровнях и, следовательно, орбитали этих электронов различаются по энергии и по форме. Однако ковалентные связи, которые образуют эти электроны, являются равноценными. Это объясняется явлением, которое называется **гибридизацией орбиталей**.

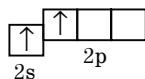
● **Гибридизация атомных орбиталей** — это смешение атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например, *s*- и *p*-орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали.

Число образующихся гибридных орбиталей равно числу орбиталей, которые участвуют в гибридизации.

Наиболее важные **типы гибридизации орбиталей**: sp (смешение одной *s*- и одной *p*-орбитали), sp^2 (смешение одной *s*- и двух *p*-орбиталей), sp^3 (смешение одной *s*- и трех *p*-орбиталей).

sp -Гибридизация

Рассмотрим этот тип гибридизации на примере молекулы **хлорида бериллия** BeCl_2 . Валентность бериллия в этом соединении равна II, что соответствует числу неспаренных электронов в возбужденном состоянии атома: $2s^1 2p^1$



В результате гибридизации $2s$ -орбитали и одной $2p$ -орбитали в атоме бериллия образуются **две** гибридные орбитали (рис. 12), которые располагаются на одной линии (угол между орбиталями 180°).

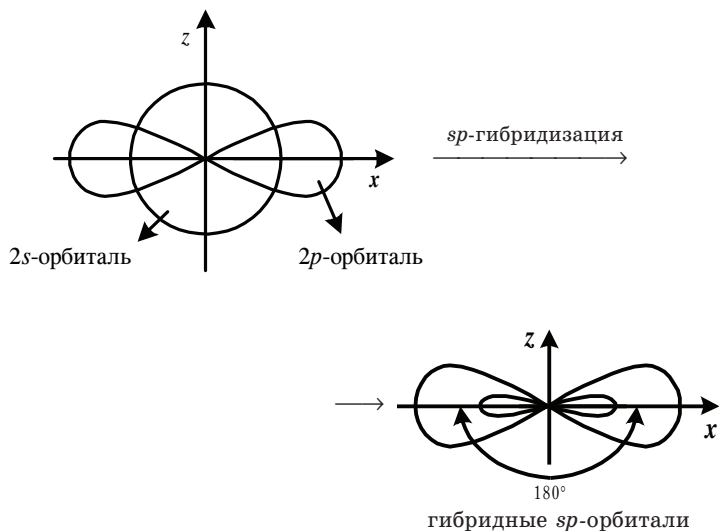


Рис. 12. Образование гибридных sp -орбиталей в атоме бериллия

sp -Гибридные орбитали атома бериллия перекрываются с p -орбиталями атомов хлора с образованием двух σ -связей (рис. 13).

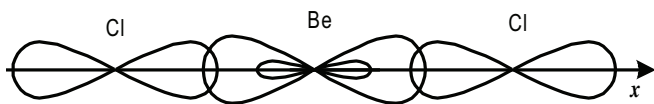


Рис. 13. Перекрывание электронных облаков в молекуле BeCl_2

Гибридные sp -облака всегда располагаются под углом 180° , поэтому для молекул, которые содержат sp -гибридизованные атомы, характерно **линейное строение**.

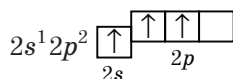
Каждая связь $\text{Be}-\text{Cl}$ является полярной связью, так как $\text{ЭО}(\text{Cl}) > \text{ЭО}(\text{Be})$. Векторы дипольных моментов двух связей $\text{Be}-\text{Cl}$ в молекуле BeCl_2 равны по величине, но

имеют противоположное направление? поэтому векторная сумма равна нулю. Это значит, что молекула BeCl_2 является **неполярной молекулой**.

Следовательно, **полярность молекулы зависит не только от полярности имеющихся в ней химических связей, но и от геометрической формы молекулы.**

sp^2 -Гибридизация

Рассмотрим этот тип гибридизации на примере молекулы хлорида бора BCl_3 . Валентность бора в этом соединении равна **III**, что соответствует числу неспаренных электронов в возбужденном состоянии атома:



В результате гибридизации $2s$ -орбитали и двух $2p$ -орбиталей образуются **три** гибридные орбитали, которые располагаются в одной плоскости; угол между орбиталями 120° (рис. 14).

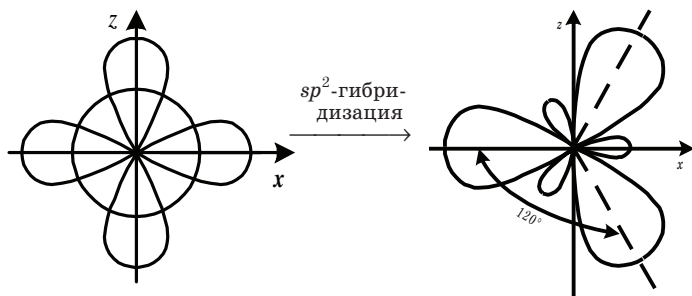


Рис. 14. Образование гибридных sp^2 -орбиталей в атоме бора

Гибридные sp^2 -орбитали атома бора перекрываются с p -орбиталями трех атомов хлора с образованием трех связей (рис. 15).

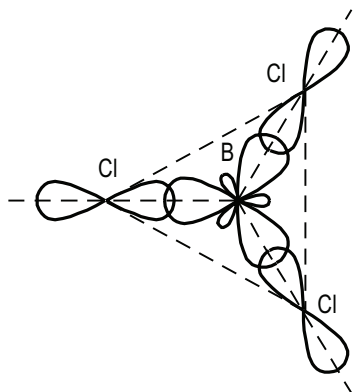


Рис. 15. Перекрытие электронных облаков в молекуле BCl_3

Молекула BCl_3 имеет форму **равностороннего треугольника**.

Эта молекула является еще одним примером **неполярных молекул, содержащих полярные связи**.

sp^3 -Гибридизация

В состоянии sp^3 -гибридизации находится, например, атом углерода в молекуле **метана CH_4** . В этом соединении атом углерода образует 4 одинарные связи, т. е. его валентность равна **IV**. Такую валентность углерод имеет в возбужденном состоянии: $2s^1 2p^3$

↑	↑	↑	↑

. В ре-

2s 2p

зультате гибридизации $2s$ -орбитали и трех $2p$ -орбиталей образуются **четыре** гибридные орбитали, которые располагаются под углом $109,5^\circ$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 16).

При перекрывании гибридных sp^3 -орбиталей с s -орбиталями четырех атомов водорода образуются четыре σ -связи (рис. 17). Молекула CH_4 имеет форму **тетраэдра**. Дипольный момент этой молекулы (т. е. векторная сумма дипольных моментов связей $\text{C}-\text{H}$) равен нулю, следовательно, молекула является **неполярной**.

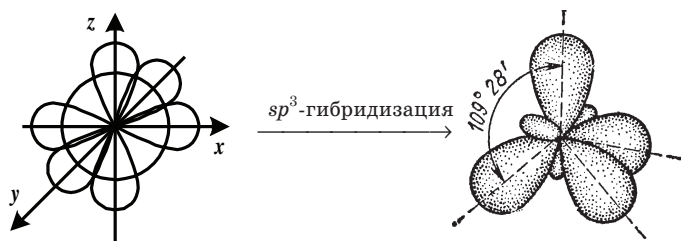


Рис. 16. Образование гибридных sp^3 -орбиталей в атоме углерода

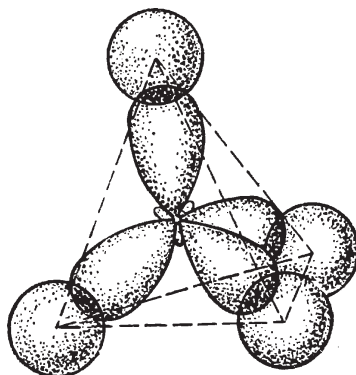


Рис. 17. Перекрывание электронных облаков в молекуле CH_4

Итак, в образовании ковалентных связей принимают участие «обычные» облака (s , p , d , f) и гибридные облака (sp , sp^2 , sp^3 и др.). Все эти облака имеют определенную ориентацию в пространстве. Поэтому и ковалентные связи, которые образуют эти облака, также характеризуются определенной **направленностью**.

Направленность ковалентных связей обуславливает определенное пространственное строение молекул ковалентных соединений.

Наиболее распространенные геометрические формы молекул различного типа представлены в табл. 10.

Пространственное строение молекул различного типа

Тип молекулы	Пространственное строение	Примеры молекул
AB_2	Угловое Линейное	H_2O, H_2S, OF_2 $BeCl_2, MgBr_2, CO_2$
AB_3	Пирамидальное Треугольное	NH_3, PCl_3, AsH_3 $BCl_3, AlBr_3$
AB_4	Тетраэдрическое	CH_4, CCl_4, SiH_4

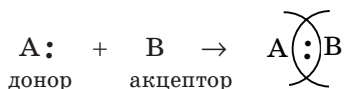
Вопросы и упражнения

1. Изобразите схемы перекрывания электронных облаков в молекулах $SiCl_4, OF_2, AlI_3, MgBr_2, PH_3$. Какова геометрическая форма этих молекул? Какие из них являются диполями?
2. Молекула углекислого газа имеет линейное строение. Каков тип гибридизации атома углерода в молекуле CO_2 ?

1.1.11. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.**Понятие о комплексных соединениях**

Механизм образования ковалентной связи, при котором каждый атом предоставляет для создания общей электронной пары один неспаренный электрон, называется **обменным механизмом**. В предыдущих параграфах мы рассмотрели связи, которые образованы по обменному механизму.

Однако существует и другой механизм образования ковалентной связи, который называется **донорно-акцепторным механизмом**. Ковалентная связь, которая образуется по донорно-акцепторному механизму, называется **донорно-акцепторной связью**. При образовании донорно-акцепторной связи один атом (**донор**) предоставляет неподеленную пару электронов, которая становится общей электронной парой между ним и другим атомом (**акцептором**):



Донорно-акцепторная связь обычно обозначается стрелкой, которая направлена от атома-донора к атому-акцептору: $A \rightarrow B$.

Донорно-акцепторная связь образуется в результате **перекрывания орбитали с неподеленной электронной парой атома-донора и свободной орбитали атома-акцептора**:

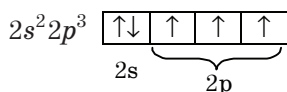


Донорно-акцепторная связь имеет **такие же свойства, как и обычная ковалентная связь**, а отличается от нее только происхождением общей электронной пары.

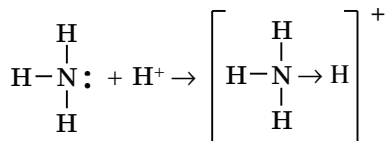
Образование донорно-акцепторной связи рассмотрим на примере **иона аммония NH_4^+** . Этот сложный ион образуется в результате присоединения **иона водорода H^+** к молекуле аммиака NH_3 :



Строение внешнего электронного слоя атома азота:



Три неспаренных электрона, которые находятся на $2p$ -подуровне, участвуют в образовании трех ковалентных связей с атомами водорода в молекуле NH_3 . Это обычные связи, которые образованы по обменному механизму. Неподеленная электронная пара, которая находится у атома азота на $2s$ -подуровне, может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи, т. е. **атом азота в молекуле аммиака может быть донором электронной пары**. Ион водорода вообще не имеет электронов, но имеет свободную $1s$ -орбиталь, поэтому он **может быть акцептором электронов**:

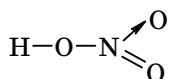


Все четыре связи N—H в ионе аммония являются равноценными. Это обусловлено тем, что в момент образования связи в атоме азота происходит гибридизация $2s$ -орбитали и трех $2p$ -орбиталей, т. е. sp^3 -гибридизация. В результате возникают четыре одинаковых гибридных орбитали, которые направлены к вершинам тетраэдра. Таким образом, ион аммония, как и молекулы типа AB_4 , имеет тетраэдрическую форму.

Обратите внимание, что валентность азота в ионе аммония равна IV, так как он образует четыре ковалентные связи.

Следовательно, если элемент образует ковалентные связи и по обменному, и по донорно-акцепторному механизму, то его валентность больше числа неспаренных электронов и определяется общим числом орбиталей на внешнем электронном слое. К ним относятся: а) орбитали с неспаренными электронами; б) орбитали с неподеленными электронными парами; в) свободные орбитали.

Для азота валентность IV является максимальной, потому что внешний электронный слой атома азота (второй энергетический уровень) состоит из четырех орбиталей. Такую валентность азот имеет и в таких соединениях, как N_2O_5 , HNO_3 , $NaNO_3$ и т. п. Например, в молекуле азотной кислоты три ковалентные связи N—O образуются неспаренными электронами атома азота, а одна связь N—O образуется неподеленной парой атома азота:

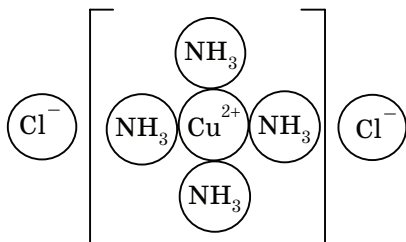


Донорно-акцепторные связи называют также *координационными связями*, так как они играют важную роль в образовании *координационных*, или *комплексных соединений*.

Рассмотрим строение комплексных соединений на конкретном примере соединения с формулой



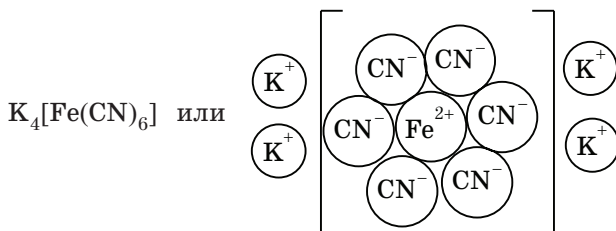
Это соединение можно представить следующим образом:



В центре этого соединения находится ион меди Cu^{2+} , который называется *ионом-комплексобразователем*.

В большинстве комплексных соединений комплексообразователями являются ионы *d*-металлов, которые имеют свободные орбитали и поэтому могут быть акцепторами электронных пар. Непосредственно с ионом-комплексообразователем в данном соединении с помощью донорно-акцепторных связей соединены 4 молекулы аммиака. Они называются *лигандами*. Лиганды являются донорами электронных пар. Число лигандов называется *координационным числом*. Обычно оно принимает значения 2, 4, 6. В роли лигандов, кроме нейтральных молекул (NH_3 , H_2O и др.), могут выступать также отрицательно заряженные ионы (Cl^- , OH^- , CN^- и др.). Ковалентно связанные друг с другом комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения. Ионы, находящиеся за пределами внутренней сферы (в данном случае ионы Cl^-), составляют *внешнюю сферу* комплексного соединения. Между внутренней сферой и ионами внешней сферы существует ионная связь (см. 1.1.12).

Повторим рассмотренные понятия еще на одном примере:



В этом соединении:

Fe^{2+} — ион-комплексообразователь;

ионы CN^- — лиганды;

координационное число = 6;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — внутренняя сфера (комплексный ион);
четыре иона K^+ — внешняя сфера.

Комплексные соединения металлов, в которых лигандами являются органические соединения, играют важную биологическую роль.

Например, хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, является комплексным соединением магния,

а гемоглобин, снабжающий кислородом клетки животных организмов, — комплексом железа. Витамин B_{12} — это комплексное соединение кобальта.

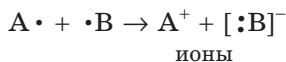
Вопросы и упражнения

1. Молекулы трифторида бора BF_3 и аммиака NH_3 соединяются друг с другом за счет образования донорно-акцепторной связи между бором и азотом. Какой из этих элементов является донором, а какой — акцептором? Какое гибридное состояние характерно для атомов бора и азота в соединении $BF_3 \cdot NH_3$?
2. Чему равен заряд иона-комплексобразователя в следующих комплексных соединениях: $Na_3[Co(CN)_6]$; $H[AuCl_4]$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$; $Na[Ag(CN)_2]$; $[Pt(NH_3)_4]Br_2$; $[Co(H_2O)_6](NO_2)_3$?
3. Какие из приведенных в упр. 2 комплексных соединений содержат комплексные анионы, а какие — комплексные катионы? Чему равны координационные числа в этих комплексных ионах?

1.1.12. Ионная связь.

Строение ионных соединений

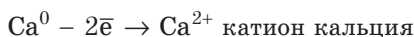
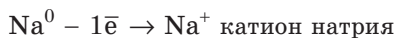
Если химическая связь образуется между атомами, которые имеют очень большую разность электроотрицательностей ($\Delta\epsilon_O > 1,7$), то общая электронная пара полностью переходит к атому с большей ЭО. Результатом этого является образование частиц, имеющих электрические заряды. Эти частицы называются **ионами**:



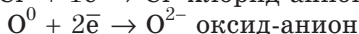
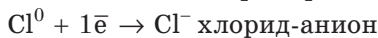
Между образовавшимися ионами возникает электростатическое притяжение, которое называется **ионной связью**. Ионную связь можно рассматривать как крайний случай ковалентной полярной связи.

Как вы уже знаете, наименьшую ЭО имеют типичные металлы, атомы которых наиболее легко отдают электроны, а наибольшую ЭО имеют типичные неметаллы, атомы которых легко присоединяют электроны. Поэтому **ионная связь образуется между атомами типичных металлов и атомами типичных неметаллов**.

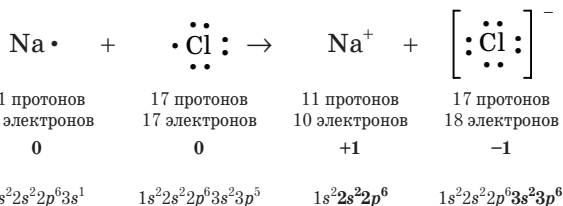
При отдаче электронов атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы, которые называются **катионами**, например:



При присоединении электронов атомы неметаллов превращаются в отрицательно заряженные ионы, которые называются **анионами**, например:



Например, образование ионной связи при взаимодействии атомов натрия и хлора схематично можно показать так:



Как видно из этого примера, ионы имеют завершенные электронные конфигурации, т. е. при образовании ионной связи, как и при образовании ковалентной связи, атомы переходят в более устойчивое состояние.

По своим свойствам ионная связь отличается от ковалентной связи. Силы электростатического взаимодействия направлены от данного иона во все стороны. Поэтому данный ион может притягивать ионы противоположного знака в любом направлении. Этим обусловлены **ненаправленность** и **ненасыщаемость** ионной связи. В кристаллической решетке ионных соединений вокруг каждого иона располагается определенное число ионов с противоположным зарядом. Например, в кристаллической решетке хлорида натрия NaCl каждый ион натрия Na^+ окружен шестью хлорид-ионами Cl^- , а каждый хлорид-ион окружен шестью ионами натрия (рис. 18).

Таким образом, для ионных соединений понятие «молекула» при обычных условиях теряет смысл.

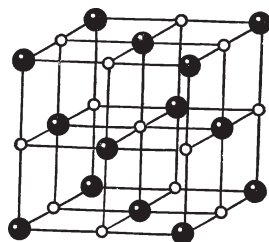


Рис. 18. Схема строения кристаллической решетки NaCl

Поэтому вместо термина «молекула» для ионных соединений используют термин «формульная единица». Формульная единица показывает простейшее целочисленное отношение между числом катионов и анионов в кристаллической решетке данного ионного соединения.

Например, формульной единицей хлорида кальция является CaCl_2 . Это означает, что в кристаллической решетке этого ионного соединения на один ион Ca^{2+} приходится два хлорид-иона Cl^- .

Наряду с **простыми ионами** типа H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , O^{2-} и т. д. существуют **сложные ионы**, состоящие из атомов разных элементов. В параграфе 1.1.11 при обсуждении донорно-акцепторной связи было рассмотрено образование одного из сложных ионов — катиона аммония NH_4^+ . Из этого рассмотрения очевидно, что между атомом азота и атомами водорода в этом сложном ионе существуют ковалентные связи.

Другие сложные ионы, например, гидроксид-ион OH^- , нитрат-ион NO_3^- , сульфат-ион SO_4^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} и др. также состоят из ковалентно связанных друг с другом атомов.

Таким образом, существуют вещества, содержащие как ионные, так и ковалентные связи. Например, в хлориде аммония NH_4Cl существуют ионные связи между ионами NH_4^+ и Cl^- и ковалентные связи между атомами в ионе аммония. В сульфате натрия Na_2SO_4 имеются ионные связи между ионами Na^+ и SO_4^{2-} и ковалентные связи между атомом серы и атомами кислорода в сульфат-ионе.

Следует также подчеркнуть, что четкой границы между ковалентной и ионной связями не существует, а следовательно, ее нет и между ковалентными и ионными соединениями. Ионную связь можно рассматривать как предельно поляризованную ковалентную связь. Как уже отмечалось, такие предельно поляризованные связи образуются между атомами типичных металлов (щелочных и щелочноземельных) и атомами типичных неметаллов (F, Cl, O и др.).

Вопросы и упражнения

1. Напишите электронные формулы следующих ионов: O^{2-} ; Al^{3+} ; Ba^{2+} ; Br^- ; Fe^{3+} . Какие из этих ионов имеют одинаковые электронные конфигурации?

2. Допишите уравнения следующих процессов образования ионов:
 - а) $\text{Cs}^0 - 1\bar{e} = \dots$; б) $\text{Fe}^0 \dots = \text{Fe}^{2+}$; в) $\text{S}^0 + 2\bar{e} = \dots$;
 - г) $\text{F}^0 \dots = \text{F}^-$; д) $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \dots$
3. Приведите по два примера ионных соединений, формульные единицы которых состоят из: а) трех ионов; б) четырех ионов; в) пяти ионов.
4. Напишите формулы всех возможных ионных соединений, содержащих катионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и анионы F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .
5. Какие из следующих веществ являются ионными соединениями: P_4 , LiF , NH_3 , CO_2 , NaN , BaCl_2 , CaO , PCl_3 ?

1.1.13. Металлическая связь. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. Типы кристаллических решеток

Металлическая связь

Как уже отмечалось, атомы металлов более или менее легко отдают электроны, которые находятся на внешнем электронном слое. В результате атомы металлов превращаются в положительно заряженные ионы. Это происходит не только при взаимодействии металлов с другими веществами, но и при образовании **простых веществ-металлов**.

Простые вещества, которые образуют элементы-металлы, при обычных условиях представляют собой твердые кристаллические вещества (кроме ртути Hg). В кристаллах металлов часть их атомов находится в ионизированном состоянии. В узлах кристаллической решетки металлов находятся **положительные ионы и атомы металлов**, а между узлами — **электроны** (рис. 19). Эти электроны становятся общими для всех атомов и ионов металла и могут достаточно свободно перемещаться по всей кристаллической решетке.

Поэтому электроны, которые находятся в кристаллической решетке металлов, называются **свободными электронами**, или «**электронным газом**».

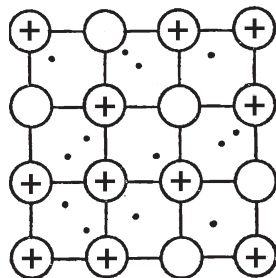


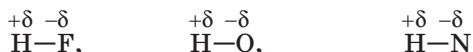
Рис. 19. Схема кристаллической решетки металлов

● *Связь между всеми положительно заряженными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке металлов называется металлической связью.*

Металлическая связь обуславливает важнейшие физические свойства металлов (см. 2.2.1).

Водородная связь

Водородная связь является особым видом химической связи. В образовании этой связи участвует **атом водорода**, который в данной молекуле уже связан обычной ковалентной связью с атомом какого-либо элемента, имеющего большую электроотрицательность (например, с фтором, кислородом, азотом). Ковалентные связи $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$ являются сильно полярными (большая разность ЭО!). Поэтому атом водорода имеет **избыточный положительный заряд $+\delta$** , а на атомах фтора, кислорода и азота находятся **избыточные отрицательные заряды**:



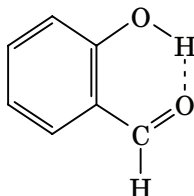
В результате электростатического взаимодействия происходит притяжение положительно заряженного атома водорода одной молекулы к электроотрицательному атому другой молекулы. Определенный вклад в образование водородной связи вносит донорно-акцепторное взаимодействие «полусвободной» $1s$ -орбитали атома водорода и орбитали с неподеленной парой электронов электроотрицательного атома:



Это примеры образования **межмолекулярных водородных связей**. (Водородные связи обозначаются точками). Образование межмолекулярных водородных связей является причиной существования **ассоциатов молекул типа $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$** и др.

Водородная связь может быть не только межмолекулярной, но и **внутримолекулярной**. Например, в сали-

циловом альдегиде происходит образование водородной связи между атомом водорода группы —OH и атомом кислорода группы >C=O :



Внутри- и межмолекулярные водородные связи существуют в молекулах белков, ДНК и др.

Таким образом, **при образовании водородной связи атом водорода находится между двумя атомами с высокой ЭО**; с одним из них он связан обычной ковалентной связью, а с другим — водородной связью.

Энергия водородной связи* приблизительно в десять раз меньше энергии обычной ковалентной связи и варьируется в пределах 15—40 кДж/моль. Тем не менее водородные связи играют важную роль во многих физико-химических и биологических процессах.

Межмолекулярные взаимодействия

Межмолекулярная водородная связь является одним из видов межмолекулярных взаимодействий.

Существуют также универсальные силы взаимодействия между любыми молекулами, которые не приводят к разрыву или образованию новых химических связей. Эти силы называются **ван-дер-ваальсовыми силами** (в честь голландского физика Ван-дер-Ваальса). Они обуславливают притяжение молекул данного вещества (или различных веществ) друг к другу в жидком и твердом агрегатном состояниях.

* Энергия связи — это энергия, необходимая для разрыва химической связи. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь.

Одним из видов ван-дер-ваальсовых сил является **ориентационное взаимодействие**. Такое взаимодействие возникает между дипольными молекулами; противоположно заряженные концы диполей притягиваются друг к другу (рис. 20, а).

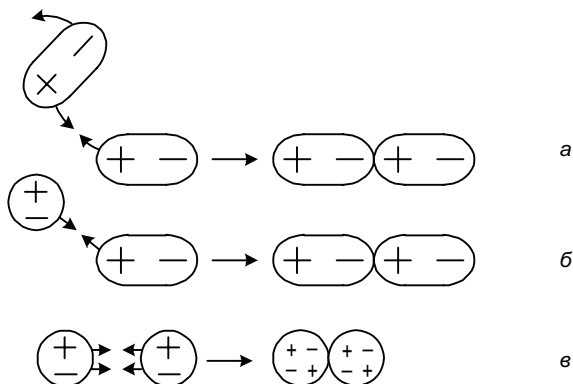


Рис. 20. Схемы сил межмолекулярного взаимодействия: а) ориентационные; б) индукционные; в) дисперсионные

Если рядом находятся полярная и неполярная молекулы, то под влиянием полярной молекулы в неполярной молекуле возникает (индуцируется) диполь. Постоянный диполь и индуцированный диполь притягиваются друг к другу. Такой вид взаимодействия называется **индукционным** (рис. 20, б).

В неполярных молекулах за счет флуктуации электронной плотности возникают мгновенные диполи, между которыми также действуют силы притяжения. Эти силы называются **дисперсионным** взаимодействием (рис. 20, в).

Типы кристаллических решеток

Рассмотренные в данном разделе виды химической связи обуславливают существование различных типов кристаллических решеток, которые сведены в табл. 11.

Типы кристаллических решеток твердых веществ

Тип кристаллической решетки	Молекулярная	Ионная	Атомная	Металлическая
Частицы, находящиеся в узлах решетки	Молекулы	Положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы)	Атомы	Атомы и положительно заряженные ионы металлов
Характер связи между частицами кристалла	Силы межмолекулярного взаимодействия (в том числе водородные связи)	Электростатические ионные связи	Ковалентные связи	Металлическая связь между ионами металлов и свободными электронами
Прочность связи	Слабая	Прочная	Очень прочная	Разной прочности
Отличительные физические свойства веществ	Легкоплавкие, не-большой твердости, многие растворимы в воде	Тугоплавкие, твердые, многие растворимы в воде. Растворы и расплавы проводят электрический ток (проводники II рода)*	Очень тугоплавки, очень твердые, практически неразстворимы в воде	Разнообразны по свойствам: имеют металлический блеск; обладают электропроводностью (проводники I рода)* и теплопроводностью
Примеры веществ	Йод I ₂ , лед H ₂ O, «сухой лед» (твердый CO ₂)	Хлорид натрия NaCl, гидроксид калия KOH, нитрат бария Ba(NO ₃) ₂	Алмаз C, кремний Si	Медь Cu, калий K, цинк Zn

* Определение проводников I и II рода см. в 1.1.15.

Вопросы и упражнения

1. Какие физические свойства металлов обусловлены наличием свободных электронов в их кристаллических решетках?
2. Какие аномальные свойства воды обусловлены существованием водородных связей между ее молекулами?
3. Что происходит с водородными связями при кипении воды?
4. Какой вид межмолекулярных взаимодействий существует между атомами благородных (инертных) газов?

5. Даны вещества: CsCl ; Cu ; P_4 ; Na_2O ; I_2 ; NH_4Br ; P_2O_5 ; NaOH ; S_8 ; Al ; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Укажите тип кристаллической решетки, характерный для каждого из этих веществ.
6. Укажите все типы химических связей, которые существуют:
 а) в хлориде аммония NH_4Cl ; б) в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

1.1.14. Степени окисления элементов в химических соединениях

Широко используемый в химии термин «окисление» означает, в частности, процесс отдачи атомом электронов.

Рассматривая различные типы химической связи, мы видели, что при их образовании может происходить либо полная отдача электронов одними атомами и их присоединение другими атомами (ионная связь), либо смещение общих электронных пар от одних атомов к другим атомам (полярная ковалентная связь). И в том и в другом случаях на атомах возникают положительные и отрицательные заряды.

В случае **ионной связи** эти заряды равны зарядам соответствующих ионов. Например, в хлориде натрия: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, во фториде алюминия: $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{F}}_3$. Указанные заряды ионов можно назвать **степенями окисления** элементов в данных соединениях.

В соединениях с **ковалентной полярной связью** не легко определить реальный заряд атомов в молекуле. Например, в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода существует некоторый положительный заряд, а на атоме хлора — некоторый отрицательный заряд (эти заряды равны по абсолютной величине): $\overset{+x}{\text{H}}\overset{-x}{\text{Cl}}$. В молекуле HBr на атомах водорода и брома также существуют некоторые заряды: $\overset{+y}{\text{H}}\overset{-y}{\text{Br}}$, однако их абсолютная величина меньше, чем в молекуле HCl , так как ЭО (Br) < ЭО (Cl) и поэтому смещение электронной плотности к атому брома меньше, чем к атому хлора. Если же предположить, что общие электронные пары в молекулах HCl и HBr полностью перешли к более электроотрицательным атомам хлора и брома, то заряды на атомах водорода станут

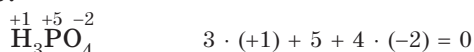
равны +1, а на атомах хлора и брома –1: $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{Br}}$. Именно эти заряды следует считать **степенями окисления** водорода, хлора и брома в данных соединениях.

В дальнейшем вы увидите, что, не являясь реально существующими зарядами, степени окисления элементов в ковалентных соединениях тем не менее являются очень удобными характеристиками состояния атомов в молекулах, позволяющими судить о химических свойствах веществ, составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций и т. д.

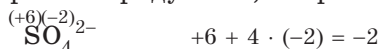
● Таким образом, *степень окисления элемента — это реальный или условный заряд атома этого элемента в данном соединении.*

Очевидно, что в соединениях с **неполярной ковалентной связью** (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и др.), в простых веществах-металлах (Fe, Na, Al и др.), в простых веществах-неметаллах с атомной кристаллической решеткой (C, Si и др.) никакого разделения зарядов между атомами не происходит. Поэтому *степени окисления элементов во всех простых веществах равны нулю*: H_2^0 , Fe^0 , C^0 и т. д.

Сумма степеней окисления всех атомов в молекулах ковалентных соединений или в формульных единицах ионных соединений должна быть равна нулю. Например:



Сумма степеней окисления атомов в сложном ионе должна быть равна заряду иона, например:



(Степени окисления серы и кислорода указаны в скобках; заряд «2–» является зарядом всего иона. Обратите внимание на то, что знак заряда иона записывается после величины заряда, а знак степени окисления — перед ее величиной.)

Среди химических элементов имеются такие, которые во всех сложных веществах имеют одну и ту же степень окисления. К ним относятся:

- а) самый электроотрицательный элемент **фтор F**, атом которого, будучи связан с любым другим атомом, оттягивает к себе 1 электрон и поэтому имеет **постоянную степень окисления –1**;

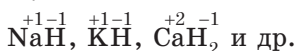
б) **щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)**, атомы которых во все соединения входят в виде однозарядных положительных ионов, т. е. их **постоянная степень окисления равна +1**;

в) **щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra) и другие металлы II группы ПСЭ** (кроме ртути Hg), для которых характерно образование только двухзарядных положительных ионов, и соответственно **постоянная степень окисления +2**;

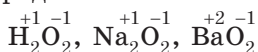
г) металл **алюминий Al**, который во всех соединениях имеет **степень окисления +3**.

К элементам с постоянной степенью окисления можно также отнести, указав немногочисленные исключения, водород и кислород.

Степень окисления элемента **водорода** в большинстве соединений равна **+1**, например: $\overset{+1}{\text{H}}\text{Cl}$, $\overset{+1}{\text{H}}_2\text{O}$, $\overset{+1}{\text{N}}\text{H}_3$ и др. Исключением являются лишь гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. соединения этих металлов с водородом. В этих соединениях водород имеет степень окисления **-1**:



Степень окисления элемента **кислорода** в большинстве соединений равна **-2**; например: $\overset{-2}{\text{C}}\text{O}_2$, $\overset{-2}{\text{H}}\text{NO}_3$, $\overset{-2}{\text{Na}}\text{OH}$ и др. Необычную степень окисления **-1** кислород имеет в пероксидах водорода и металлов:



(В структуре пероксидов имеется неполярная ковалентная связь между двумя атомами кислорода, что и является причиной необычной степени окисления: $\overset{+1}{\text{H}}-\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-\overset{+1}{\text{H}}$.)

Так как электроотрицательность кислорода меньше, чем у фтора, в соединениях с ним кислород имеет положительные степени окисления: $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$, $\overset{+1}{\text{O}}_2\overset{-1}{\text{F}}_2$.

Все остальные элементы в разных соединениях могут иметь различные степени окисления, т. е. для них степень окисления является переменной величиной. Для элемента с переменной степенью окисления можно указать:

- а) высшую степень окисления;
- б) низшую степень окисления;
- в) промежуточные степени окисления.

Высшая степень окисления элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится этот элемент в ПСЭ.

Это справедливо и для металлов, и для неметаллов; для элементов как главных, так и побочных подгрупп. Например, элемент-неметалл сера S и элемент-металл хром Cr, находящиеся в разных подгруппах VI группы, имеют одинаковую высшую степень окисления +6.

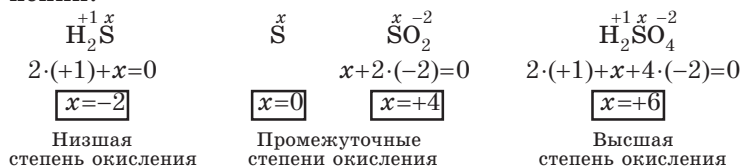
Элементы-металлы во всех соединениях имеют только положительные степени окисления, так как атомы металлов могут только отдавать электроны. Поэтому *низшая степень окисления металлов равна 0* (в простых веществах-металлах).

Атомы элементов-неметаллов, присоединяя электроны, необходимые для образования электронного октета на внешнем слое, приобретают отрицательные степени окисления. *Низшая отрицательная степень окисления неметалла равна – (8 – номер группы).* Например:

Элемент-неметалл	№ группы	Низшая степень окисления
C	IV	–4
N	V	–3
S	VI	–2
Cl	VII	–1

Для данного элемента значения степеней окисления между низшей и высшей называются *промежуточными степенями окисления*.

Рассчитаем степени окисления серы в ряде ее соединений:



Вопросы и упражнения

1. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: KMnO_4 ; HNO_3 ; BaH_2 ; CaO_2 ; Li_3PO_4 ; FeCl_2 ; NO_2 ; NH_4NO_2 ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Какие элементы в этих соединениях находятся в промежуточных степенях окисления?
2. Определите степени окисления элементов в следующих сложных ионах: NH_4^+ ; NO_3^- ; SO_3^{2-} ; FeOH^{2+} ; CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; MnO_4^{2-} ; HCO_3^- . Какие элементы в этих соединениях находятся в высших степенях окисления?
3. Заполните следующую таблицу:

Элемент	C	P	As	Pb	Cl	N	W	Se	Mn
Высшая С.О.									
Низшая С.О.									

4. Напишите графические формулы следующих веществ: C_2H_6 ; CH_4 ; H_2O_2 ; CO_2 . В каких соединениях имеются элементы, валентность и степень окисления которых не совпадают по абсолютной величине?

1.1.15. Поведение веществ с различными видами химической связи в водных растворах

Вода играет уникальную роль на нашей планете, участвуя в самых разнообразных природных и технологических процессах. В частности, многие природные и искусственно осуществляемые химические реакции могут протекать только в водной среде, т. е. между водными растворами тех или иных веществ. Чтобы правильно понимать сущность этих реакций, нужно уяснить, что происходит с веществами при растворении в воде, в каком виде находятся различные вещества в водных растворах.

Прежде всего, отметим, что существует немало веществ, которые *вступают в химическое взаимодействие с водой*, в результате которого и данное вещество, и вода превращаются в другие вещества. Для таких веществ не имеет смысла говорить об их водных растворах. (Например, между металлическим натрием и водой происходит реакция, которая описывается уравнением: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$. В результате этой реакции образуется

водный раствор, но не натрия, а гидроксида натрия NaOH, если, конечно, вода была взята в избытке и не вся прореагировала с натрием.)

Есть вещества, которые *практически не растворяются в воде*. Вы, разумеется, знаете примеры таких веществ: мел, песок, жиры и др.

В дальнейшем мы будем говорить о веществах, которые в большей или меньшей степени растворимы в воде, но не вступают с ней в непосредственное химическое взаимодействие, сопровождающееся превращением и растворением вещества и воды в другие вещества.

Процесс растворения веществ в воде является сложным физико-химическим процессом, он не ограничивается простым распределением частиц растворимого вещества в водной среде. Исследования многих ученых (в том числе Д.И. Менделеева) привели к выводу о том, что в процессе растворения происходит взаимодействие между растворенным веществом и молекулами воды, которое, правда, не связано с разрушением молекул воды. Это взаимодействие называется *гидратацией*, а продукты взаимодействия — *гидратами*.

Вспомните, что молекула воды является диполем (см. 1.1.8): $\oplus - \ominus$. Очевидно, что если в воду попадает вещество, в структуре которого есть центры положительных и отрицательных зарядов, то возникают силы электростатического притяжения и отталкивания между этими зарядами и диполями воды. Эти силы и являются причиной гидратации.

В каких же веществах есть центры положительных и отрицательных зарядов? Прежде всего, в ионных соединениях, в узлах кристаллических решеток которых находятся положительно и отрицательно заряженные ионы.

Примером таких соединений является хлорид натрия NaCl. Кристаллическая решетка хлорида натрия состоит из катионов Na^+ и анионов Cl^- . При растворении NaCl в воде, как это показано на рис. 21, дипольные молекулы воды ориентируются вокруг ионов натрия и хлорид-ионов. При этом положительные полюсы молекул воды притягиваются к хлорид-ионам Cl^- , отрицательные полюсы — к положительным ионам Na^+ .

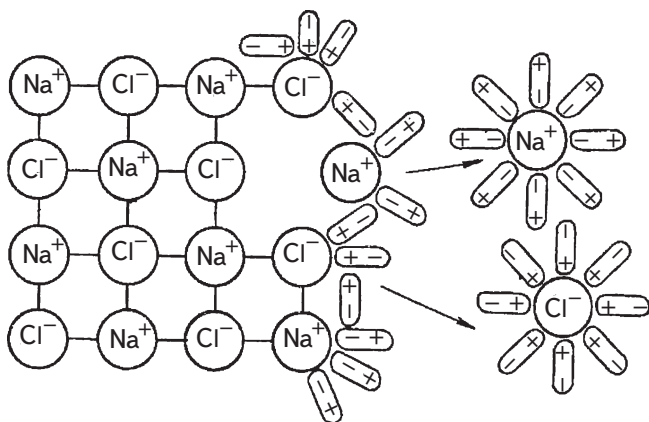


Рис. 21. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

В результате этого взаимодействия притяжение между ионами в кристаллической решетке вещества ослабевает. Кристаллическая решетка разрушается, и ионы переходят в раствор. Эти ионы в водном растворе находятся не в свободном состоянии, а связаны с молекулами воды, т. е. являются **гидратированными ионами**.

● **Процесс распада вещества на ионы называется электролитической диссоциацией (или ионизацией).**

Следует заметить, что диссоциация ионных соединений происходит не только в водных растворах, но и при нагревании до перехода в жидкое состояние, т. е. при плавлении. Если в водных растворах «разрушителем» ионных связей является энергия ион-дипольного взаимодействия, то в расплавах — тепловая энергия.

● **Вещества, которые в водных растворах и в расплавах диссоциируют на ионы, называются электролитами.**

Электролитами являются не только ионные соединения. К ним относятся также ковалентные соединения с достаточно сильно поляризованными ковалентными связями. Молекулы этих соединений представляют собой диполи. При растворении в воде между этими диполями и диполями воды происходит диполь-дипольное взаимодействие, результатом которого является сначала увели-

чение полярности связи (удлинение диполя) в молекулах растворенного вещества, а затем разрыв ее с образованием ионов.

Описанные процессы происходят, например, при растворении в воде газа хлороводорода HCl . Как было показано в 1.1.8, его молекулы являются диполями. При растворении в воде эти диполи распадаются на гидратированные ионы H^+ и Cl^- (рис. 22).

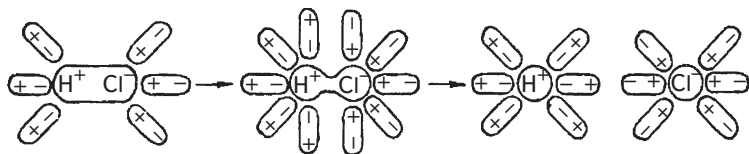
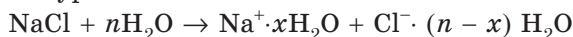


Рис. 22. Схема диссоциации электролита с полярной связью в водном растворе

Процессы диссоциации веществ выражаются уравнениями диссоциации. Для рассмотренных выше электролитов эти уравнения можно записать так:



Однако чаще всего в уравнениях электролитической диссоциации молекулы воды, участвующие в гидратации, не записывают, и уравнения принимают более простой и понятный вид:



Чем меньше полярность связей в молекулах растворяемых в воде веществ, тем в меньшей степени эти вещества способны к диссоциации на ионы.

● **Степень электролитической диссоциации (α)** называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{\text{дисс.}}$), к общему числу растворенных молекул ($N_{\text{общ.}}$):

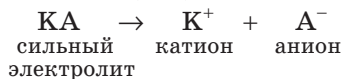
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}},$$

или в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}} \cdot 100\%.$$

● **Электролиты, для которых степень диссоциации равна 1 (100%), называются сильными электролитами.**

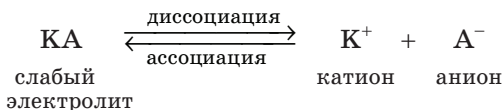
Сильные электролиты полностью распадаются на ионы; процесс их диссоциации является необратимым:



Сильными электролитами являются ионные соединения и ковалентные соединения, содержащие высокополярные связи.

● **Электролиты, для которых степень диссоциации меньше 1 (100%), называются слабыми электролитами.**

Для большинства слабых электролитов $N_{\text{дисс.}} \ll N_{\text{общ.}}$, т. е. лишь небольшая часть растворенных молекул диссоциирует на ионы. В растворах слабых электролитов существует обратимое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, которое характеризуется равенством скоростей процессов диссоциации и ассоциации:



В уравнениях электролитической диссоциации слабых электролитов используется знак обратимости: $\rightleftharpoons$.

К слабым электролитам относятся ковалентные соединения со средней полярностью ковалентных связей.

Что касается ковалентных соединений со слабополярными или неполярными ковалентными связями, то эти соединения при растворении в воде не диссоциируют на ионы.

● **Вещества, которые в водных растворах и в расплавах не диссоциируют на ионы, называются неэлектролитами.**

В разделе, посвященном количественным расчетам в химии, мы рассмотрим способы выражения количественного состава растворов, обсудим более подробно количественные характеристики силы электролитов.

Здесь же представляется уместным затронуть еще два вопроса, непосредственно связанных с рассмотренными выше структурными особенностями веществ-электролитов.

Как вы знаете, металлы проводят электрический ток. Переносчиками электричества в металлах являются свободные электроны. Металлы называются *проводниками I рода*.

Растворы и расплавы электролитов тоже проводят электрический ток, однако переносчиками электричества в них являются не свободные электроны, а ионы. Проводники с ионной проводимостью называются *проводниками II рода*.

Второй вопрос — сравнение свойств атомов и образуемых ими ионов.

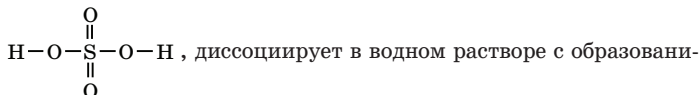
В начале этого параграфа упоминалась бурная реакция между металлическим натрием и водой. При растворении же в воде хлорида натрия (всем нам известной столовой соли), содержащего ионы натрия, никаких явлений не наблюдается. Объясняется это очень просто. Металлический натрий состоит из атомов Na с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; наличие одного электрона на внешнем слое обуславливает высокую химическую активность атомов. Ион Na^+ имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$, совершенно идентичную электронной конфигурации благородного газа неона, и поэтому является весьма инертной частицей.

Таким образом, атомы и образуемые ими ионы имеют совершенно разные свойства. Более того, негидратированные и гидратированные ионы нередко тоже значительно отличаются друг от друга. Например, ионы Cu^{2+} , входящие в состав сульфата меди CuSO_4 , бесцветны, как и ионы SO_4^{2-} . Почему же при растворении CuSO_4 в воде образуется синий раствор? Потому что в результате гидратации образуются имеющие синюю окраску гидратированные ионы $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В заключение следует сказать о том, что впервые предположение о распаде веществ-электролитов на ионы в водных растворах высказал шведский ученый Сванте Аррениус в 1884 г. Это предположение получило экспериментальное подтверждение и легло в основу *теории электролитической диссоциации*, важнейшие положения которой были рассмотрены в этом параграфе.

Вопросы и упражнения

1. Почему большинство органических веществ являются неэлектролитами?
2. Почему серная кислота H_2SO_4 , имеющая графическую формулу



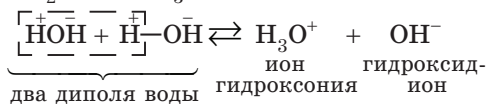
нием ионов водорода, а гидроксид кальция $\text{H}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{H}$ — с образованием гидроксид-ионов OH^- ?

3. Водные растворы и расплавы электролитов, в отличие от неэлектролитов, проводят электрический ток. Исходя из этого, сформулируйте, что такое электролиты и что такое неэлектролиты.

1.1.16. Типы сред водных растворов электролитов

При растворении в воде тех или иных электролитов образуются растворы, отличающиеся характером среды. Существуют три типа сред водных растворов: *нейтральная среда*, *кислая среда* и *щелочная среда*.

Для объяснения этих понятий следует начать с того, что молекулы воды, хотя и в очень малой степени, способны диссоциировать на ионы. Причиной диссоциации является диполь-дипольное взаимодействие, в ходе которого одна из молекул воды отрывает от другой молекулы воды ион водорода. Результатом этого является появление в воде ионов гидроксония, т. е. гидратированных ионов водорода $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или H_3O^+) и гидроксид-ионов OH^- :



Обычно уравнение диссоциации воды записывают упрощенно, не показывая гидратацию иона водорода:



Вода является чрезвычайно слабым электролитом, степень ее диссоциации (т. е. отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул) очень мала.

Следовательно, концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, обозначаемые как $[H^+]$ и $[OH^-]$, также очень малы.

Очевидно, что в самой воде эти концентрации равны друг другу: $[H^+] = [OH^-]$. Равенство этих концентраций сохраняется и в тех случаях, если в воде растворяется электролит, не содержащий в своем составе ионов H^+ или OH^- , или электролит, ионы которого не способны связываться с ионами H^+ или OH^- .

● *Среда водного раствора, в которой концентрация ионов водорода H^+ равна концентрации гидроксид-ионов OH^- , называется нейтральной средой.*

Что происходит, если в воде растворяют электролит, при диссоциации которого образуются ионы водорода, или электролит, при диссоциации которого образуются ионы, способные связываться с гидроксид-ионами? В обоих случаях концентрация ионов H^+ становится больше концентрации ионов OH^- .

● *Среда водного раствора, в которой концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов, называется кислой средой.*

Если растворяемый в воде электролит диссоциирует с образованием гидроксид-ионов OH^- или ионов, способных связываться с ионами водорода H^+ , то концентрация ионов H^+ становится меньше концентрации ионов OH^- .

● *Среда водного раствора, в которой концентрация гидроксид-ионов больше концентрации ионов водорода, называется щелочной средой.*

Существуют органические вещества, которые изменяют свою окраску при изменении характера среды. Такие вещества называются *кисотно-основными индикаторами*. Наиболее известными среди них являются лакмус, метилоранж и фенолфталеин. В табл. 12 указаны цвета этих индикаторов в различных средах.

Таблица 12

Цвет индикаторов в различных средах

Индикатор	Нейтральная среда $[H^+] = [OH^-]$	Кислая среда $[H^+] > [OH^-]$	Щелочная среда $[OH^-] > [H^+]$
Лакмус	фиолетовый	красный	синий
Метилоранж	желтый	красный	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый

В ходе дальнейшего изучения курса химии мы рассмотрим следующие вопросы:

- а) какие вещества являются сильными электролитами и какие — слабыми;
- б) каков характер среды водных растворов тех или иных электролитов;
- в) каковы количественные характеристики характера среды водных растворов.

Вопросы и упражнения

1. Каков характер среды в водных растворах следующих веществ: HCl ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; H_2SO_4 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (неэлектролит)?
2. Водный раствор аммиака окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет. Каков характер среды в этом растворе? Почему?
3. При растворении в воде поваренная соль NaCl диссоциирует на ионы, которые не способны соединяться в растворе ни с ионами H^+ , ни с ионами OH^- . Каков характер среды водного раствора NaCl ?

Материал для повторения раздела 1.1

Важнейшие понятия

К числу наиболее важных терминов и понятий, введенных в данном разделе, относятся следующие:

Химия — наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Химическая реакция — превращение одних веществ в другие вещества.

Атом — электронейтральная частица, в центре которой находится положительно заряженное ядро, а остальное пространство занято облаками отрицательно заряженных электронов. Атом является наименьшей частицей химического элемента, носителем его химических свойств.

Химический элемент — совокупность атомов с определенным зарядом ядра Z . Заряд ядра равен порядковому номеру элемента в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. В природе существуют элементы с порядковыми номерами $Z = 1—92$, кроме технеция ($Z = 43$) и прометия ($Z = 61$), которые, как и все элементы с $Z = 93—109$, получены искусственно посредством ядерных реакций.

Относительная атомная масса (A_r) — число, которое показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Элементарные частицы — общее название протонов, нейтронов и электронов, т. е. частиц, из которых состоят атомы.

Нуклоны — общее название протонов и нейтронов, т. е. частиц, из которых состоят ядра атомов.

Массовое число атома (А) — сумма числа протонов и нейтронов в данном атоме.

Изотопы — атомы одного элемента, имеющие разные массовые числа.

Атомная орбиталь — часть атомного пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет примерно 90%. В центре каждой орбитали находится ядро атома. Каждый электрон в атоме занимает определенную орбиталь.

Энергетический уровень атома — совокупность орбиталей, близких по размеру и энергии и характеризующихся одинаковым значением главного квантового числа n . Для первого уровня $n = 1$, для второго — 2, для третьего — 3 и т. д. Число орбиталей на каждом уровне равно n^2 (1 орбиталь на первом уровне, 4 — на втором, 9 — на третьем и т. д.).

Электронный слой атома — совокупность электронов, находящихся на одном энергетическом уровне.

Энергетический подуровень атома — совокупность орбиталей, находящихся на одном энергетическом уровне и имеющих одинаковую геометрическую форму. Число подуровней на энергетическом уровне равно его главному квантовому числу.

s-Подуровень — подуровень, состоящий из одной шарообразной s -орбитали. На каждом энергетическом уровне имеется один s -подуровень.

p-Подуровень — подуровень, состоящий из трех гантелеобразных p -орбиталей, расположенных вдоль осей пространственной системы координат. На каждом энергетическом уровне, кроме первого, имеется по одному p -подуровню.

d-Подуровень — подуровень, состоящий из пяти d -орбиталей. Все уровни, кроме первого и второго, содержат d -подуровень.

f-Подуровень — подуровень, состоящий из семи f -орбиталей. Все уровни, кроме первого, второго и третьего, содержат f -подуровень.

Спин электрона — характеристика электрона, связанная с его вращением вокруг своей оси. Электрон может вращаться по часовой стрелке (спин $+1/2$) или против часовой стрелки (спин $-1/2$). Согласно принципу Паули, на одной орбитали может находиться либо один электрон со спином $+1/2$ или $-1/2$ (такой электрон называется неспаренным), либо максимально два электрона с противоположными (антипараллельными) спинами (такие электроны называются спаренными).

Принцип наименьшей энергии — принцип, в соответствии с которым электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии. Порядок заполнения подуровней: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$. Другие подуровни в атомах известных элементов не заполняются.

Правило Гунда определяет порядок заполнения орбиталей, находящихся на одном подуровне. Согласно этому правилу, электроны заполняют орбитали одного подуровня таким образом, чтобы число неспаренных электронов было максимальным, причем эти электроны должны иметь параллельные спины.

Основное (невозбужденное) состояние атома — состояние, соответствующее принципу наименьшей энергии и правилу Гунда.

Периодический закон Д.И. Менделеева: свойства элементов и образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома, или порядкового номера элемента. Периодичность изменения свойств элементов обусловлена тем, что при увеличении порядкового номера последовательно увеличивается общее число электронов в атомах элементов, а число электронов на внешнем электронном слое периодически повторяется.

Период в периодической системе — последовательность расположенных в порядке возрастания заряда ядра элементов, в атомах которых электроны заполняют одинаковое число энергетических уровней. Это число равно номеру периода.

Главная подгруппа (подгруппа А) в периодической системе — вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем слое. Это число равно номеру группы.

s-Элементы — элементы, в атомах которых последним заполняется электронами s-подуровень внешнего электронного слоя. s-Элементами являются первые два элемента каждого периода.

p-Элементы — элементы, в атомах которых последним заполняется электронами p-подуровень внешнего электронного слоя. p-Элементами являются последние шесть элементов 2–6 периодов.

d-Элементы (переходные элементы) — элементы, в атомах которых последним заполняется электронами d-подуровень предвнешнего электронного слоя. d-Элементами являются элементы всех побочных подгрупп (подгрупп В).

Электронный октет — конфигурация внешнего слоя атомов благородных газов, включающая 8 электронов (ns^2np^6).

Металличность элемента — способность его атомов отдавать электроны.

Неметалличность элемента — способность его атомов присоединять электроны.

Электроотрицательность элемента — количественный критерий металличности и неметалличности, характеризующий способность атома данного элемента притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи с другим атомом.

Химическая связь — силы, которые обуславливают связывание атомов.

Ковалентная связь — химическая связь, обусловленная образованием общих электронных пар, т. е. перекрыванием электронных облаков (орбиталей).

Валентность элемента — число ковалентных связей, образуемых атомом данного элемента с другими атомами в данной молекуле.

Одинарная (простая) связь — ковалентная связь, образованная одной общей электронной парой.

Кратные связи — связи, образованные двумя или тремя общими электронными парами (соответственно, двойная и тройная связи).

Неполярная связь — ковалентная связь между атомами с одинаковой электроотрицательностью; характеризуется симметричным распределением электронной плотности между ядрами атомов. Как правило, реализуется в молекулах простых веществ (H_2 , N_2 , Cl_2 и др.).

Полярная связь — ковалентная связь между атомами с разной электроотрицательностью; при образовании этой связи электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому.

Диполь — система из двух разноименных зарядов, находящихся на определенном расстоянии друг от друга.

Возбужденное состояние атома — это состояние с более высокой энергией, чем основное состояние; возникает в результате перехода электронов с одного подуровня на другой подуровень, имеющий большую энергию.

Гибридизация атомных орбиталей — это смешение атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа (например, s - и p -орбиталей), в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали (например: sp , sp^2 , sp^3 -орбитали).

Донорно-акцепторная (координационная) связь — ковалентная связь, образующаяся в результате перекрывания орбитали с неподеленной парой электронов атома-донора и свободной орбитали атома-акцептора.

Ионная связь — связь, обусловленная электростатическим притяжением между положительно заряженными ионами (катионами) и отрицательно заряженными ионами (анионами). Простейшие примеры ионных соединений — соединения, образуемые атомами типичных металлов и типичных неметаллов ($NaCl$, KF , CaO и др.).

Металлическая связь — связь между всеми катионами металлов и всеми свободными электронами в кристаллической решетке простых веществ-металлов.

Степень окисления элемента — это реальный (в случае ионных соединений) или условный (в случае ковалентных соединений) заряд атома данного элемента в данном соединении.

Гидратация в растворах — взаимодействие частиц растворимого вещества с молекулами воды, не связанное с разрушением этих молекул.

Гидраты в растворах — продукты присоединения диполей воды к молекулам или ионам растворенного вещества.

Гидратированные ионы — ионы, связанные с молекулами воды.

Электролитическая диссоциация (ионизация) — процесс распада ионных соединений или соединений с ковалентной полярной связью на ионы; происходит в водных растворах и в расплавах.

Электролиты — вещества, которые в водных растворах и в расплавах диссоциируют на ионы.

Степень электролитической диссоциации (α) — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

Сильные электролиты — вещества, которые в водных растворах полностью распадаются на ионы (степень диссоциации равна 1).

Слабые электролиты — вещества, которые в водных растворах лишь частично распадаются на ионы (степень диссоциации меньше 1).

Нейтральная среда — среда водного раствора, в которой концентрация ионов водорода H^+ (точнее, ионов гидроксония H_3O^+) равна концентрации гидроксид-ионов OH^- .

Кислая среда — среда водного раствора, в которой концентрация ионов водорода H^+ больше концентрации гидроксид-ионов OH^- .

Щелочная среда — среда водного раствора, в которой концентрация гидроксид-ионов OH^- больше концентрации ионов водорода H^+ .

Кислотно-основные индикаторы — вещества, изменяющие свой цвет при изменении характера среды водного раствора.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.2.1. Простые и сложные вещества

Химия, как и многие другие науки, в ходе своего развития разделилась на несколько самостоятельных дисциплин, каждая из которых имеет свой предмет изучения. Важнейшими из химических дисциплин являются **неорганическая химия** и **органическая химия**.

Органическая химия изучает **органические вещества**, к которым относится большинство соединений элемента углерода С. Уникальность этого элемента заключается в том, что его атомы могут соединяться друг с другом, образуя цепи разной длины и различной формы. Этим объясняется огромное разнообразие соединений углерода (их известно несколько миллионов), многие из которых являются основой растительных и животных организмов (отсюда понятно происхождение названия «органические вещества»).

Неорганическая химия изучает **неорганические вещества**. Хотя число неорганических веществ значительно меньше, чем органических, однако также весьма значительно — более 100 тысяч. Среди этого множества неорганических веществ можно выделить группы веществ, сходных по составу и по свойствам. Другими словами, неорганические вещества можно **классифицировать**, т. е. разделить на **классы**.

Прежде всего, все вещества можно разделить на простые и сложные. Понятие «простые вещества» уже встречалось в ходе предыдущего изложения. Дадим теперь четкое определение этого понятия.

● *Простые вещества — это вещества, которые состоят из атомов одного элемента.*

Следует различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Первое из этих понятий в значи-

тельной степени абстрактное, второе же обозначает одну из реальных форм существования химического элемента. Возникающая иногда путаница в этих понятиях, по-видимому, возникает потому, что многие простые вещества имеют такие же названия, как и химические элементы. Например:

химический элемент О — кислород;

простое вещество O_2 — кислород.

Убедительным доказательством различия в этих понятиях является существование аллотропии.

● **Аллотропия** — это явление образования нескольких простых веществ атомами одного и того же химического элемента.

Разные простые вещества, образованные одним химическим элементом, называются *аллотропными модификациями*.

Так, например, элемент кислород О, кроме простого вещества, состоящего из двухатомных молекул O_2 и называемого кислородом, образует и другое простое вещество, которое состоит из трехатомных молекул O_3 и имеет собственное название «озон». Простые вещества кислород O_2 и озон O_3 — аллотропные модификации элемента кислорода.

Еще один пример. Элемент углерод С образует несколько аллотропных модификаций, среди которых наиболее известными являются алмаз и графит. Оба этих простых вещества являются твердыми веществами с атомной кристаллической решеткой, в которой атомы углерода ковалентно связаны друг с другом. Различие же между ними заключается в строении их кристаллических решеток, т. е. в пространственном расположении атомов углерода относительно друг друга.

Явление аллотропии является причиной того, что число известных простых веществ (около 400) значительно больше числа химических элементов.

Итак, если химический элемент и образуемое им простое вещество имеют одинаковые названия, всегда следует различать, о чем идет речь в каждом конкретном случае. Например, если мы говорим «кислород входит в состав воздуха», то очевидно, что имеется в виду простое вещество O_2 , являющееся компонентом смеси газов,

которую мы называем воздухом. В утверждении «кислород входит в состав глюкозы» речь идет об элементе кислороде, атомы которого вместе с атомами элементов углерода и водорода образуют молекулы сложного вещества глюкозы, выражаемые формулой $C_6H_{12}O_6$.

Как и химические элементы (см. 1.1.7), простые вещества делятся на *металлы* и *неметаллы*.

Простые вещества-металлы при обычных условиях представляют собой твердые вещества (кроме жидкой ртути Hg) с *металлической кристаллической решеткой*, т. е. атомы металлов в простых веществах связаны друг с другом металлической связью. Формулы простых веществ-металлов совпадают с символами соответствующих элементов: Fe (железо), Cu (медь), Al (алюминий) и т. д.

О металлах часто говорят: «встречается в свободном состоянии», «находится в связанном состоянии». Например, фраза «золото встречается в земной коре в свободном (самородном) состоянии» означает, что земная кора содержит золото в виде простого вещества; а выражение «алюминий находится в земной коре только в связанном состоянии» утверждает, что простого вещества алюминия в земной коре нет, она содержит его только в виде соединений с другими элементами, т. е. в виде сложных веществ (например, Al_2O_3).

Простые вещества-неметаллы при обычных условиях находятся в разных агрегатных состояниях. Среди них есть газообразные вещества, состоящие из двухатомных молекул: водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 , фтор F_2 , хлор Cl_2 . Из двухатомных молекул также состоят жидкое простое вещество бром Br_2 и твердое простое вещество йод I_2 . Как уже отмечалось, элемент кислород образует также газообразное простое вещество, состоящее из трехатомных молекул, — озон O_3 . Одна из аллотропных модификаций элемента фосфора — белый фосфор — представляет собой твердое вещество, которое состоит из четырехатомных молекул P_4 , а наиболее распространенная модификация элемента серы — твердая ромбическая сера — состоит из молекул S_8^* .

* Следует отметить, что состав простых веществ фосфора и серы часто упрощенно выражается формулами соответственно P и S.

В молекулах всех перечисленных веществ атомы связаны друг с другом прочными ковалентными неполярными связями, а между молекулами действуют слабые силы межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, для всех этих веществ в твердом состоянии характерен *молекулярный тип кристаллической решетки*.

Различные аллотропные модификации таких неметаллов, как углерод, кремний, существуют в виде *атомных кристаллических решеток*, в которых все атомы связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Строго говоря, каждый кристалл этих простых веществ представляет собой как бы гигантскую молекулу с огромным числом атомов. Однако условно формулы этих простых веществ записывают как символы элементов: С — алмаз, графит; Si — кристаллический или аморфный кремний.

К неметаллам относят также простые вещества, образуемые элементами главной подгруппы VIII группы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Как известно, атомы этих элементов имеют очень стабильные электронные конфигурации (дублет электронов $1s^2$ у гелия He и электронный октет ns^2np^6 на внешнем слое в атомах остальных элементов).

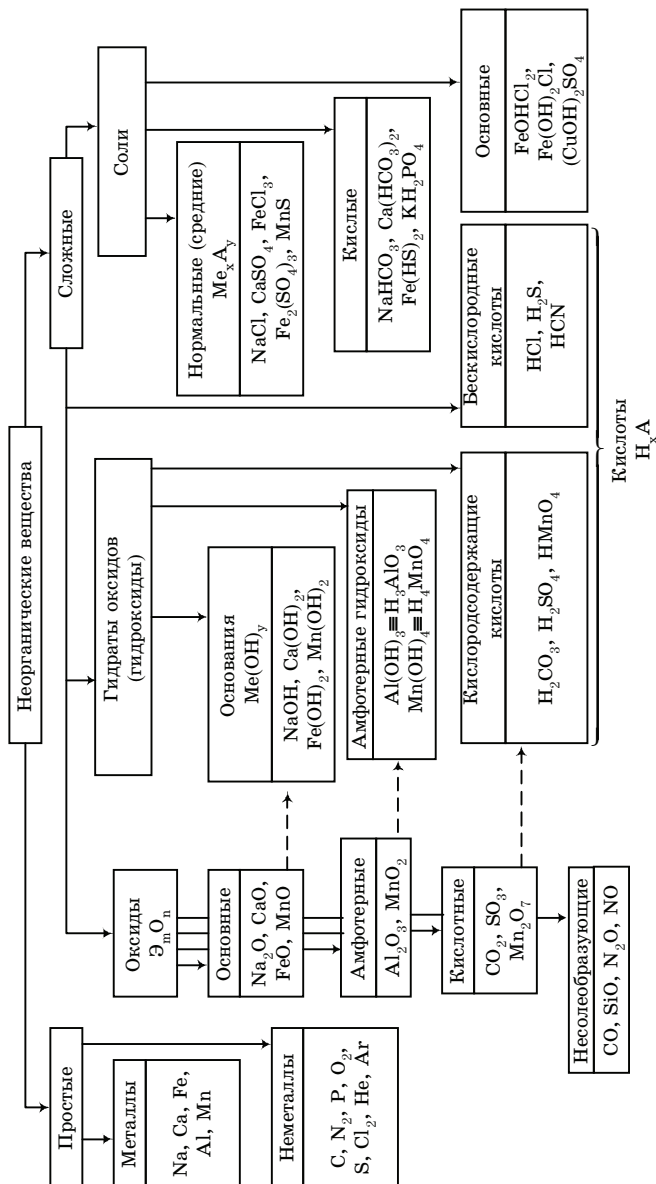
Такое электронное строение является причиной чрезвычайной химической инертности атомов данных элементов, отсутствием у них стремления к связыванию друг с другом или с атомами других элементов. Образуемые этими элементами газообразные простые вещества состоят из химически не связанных друг с другом атомов (или, как иногда говорят, из одноатомных молекул) и называются *благородными газами*.

Переходя к рассмотрению *сложных веществ, т. е. веществ, состоящих из атомов разных элементов*, следует отметить, что существует много классов неорганических веществ. Здесь мы будем рассматривать лишь важнейшие из них.

Эти классы представлены в табл. 13.

Таблица 13

Важнейшие классы неорганических веществ



Вопросы и упражнения

1. Среди простых веществ только два вещества при обычных условиях находятся в жидком агрегатном состоянии. Назовите эти вещества.
2. Аллотропные модификации одного элемента при определенных условиях могут превращаться друг в друга. Можно ли считать эти превращения химическими реакциями?
3. Какие типы кристаллических решеток характерны для простых веществ?

1.2.2. Оксиды и гидроксиды

Практически все химические элементы (кроме благородных газов He, Ne и Ar) образуют бинарные соединения с кислородом. Большинство из них относится к классу оксидов.

● **Оксиды** — это соединения двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2 .

Общая формула оксидов: $\boxed{\text{Э}_m\text{O}_n}$,

где: Э — элемент, m и n — числа атомов данного элемента и кислорода.

Примеры оксидов:

$\text{Na}_2^{\overset{+1}{\text{O}}}$ — оксид натрия

$\text{CaO}^{\overset{+2}{\text{O}}}$ — оксид кальция

$\text{Fe}_2^{\overset{+3}{\text{O}}}_3^{\overset{-2}{\text{O}}}$ — оксид железа (III)

$\text{CO}_2^{\overset{+4}{\text{O}}}$ — оксид углерода (IV)

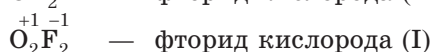
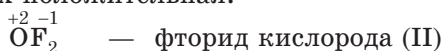
$\text{P}_2^{\overset{+5}{\text{O}}}_5^{\overset{-2}{\text{O}}}$ — оксид фосфора (V)

$\text{SO}_3^{\overset{+6}{\text{O}}}$ — оксид серы (VI)

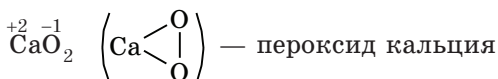
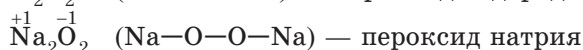
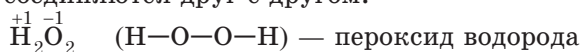
$\text{Mn}_2^{\overset{+7}{\text{O}}}_7^{\overset{-2}{\text{O}}}$ — оксид марганца (VII)

Обратите внимание, что в названиях оксидов в скобках римскими цифрами указывается степень окисления элементов с переменной степенью окисления. Если элемент имеет постоянную степень окисления, то она в названиях оксидов не указывается. (Отметим, что в оксидах степень окисления и валентность элемента численно равны.)

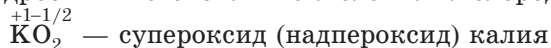
К оксидам не относятся соединения фтора с кислородом, которые следует называть не оксидами, а фторидами кислорода, так как степень окисления кислорода в них положительная:



Нормальными оксидами не являются также соединения, в которых степень окисления кислорода равна -1 . Эти соединения называются пероксидами; в отличие от оксидов, в пероксидах атомы кислорода непосредственно соединяются друг с другом:

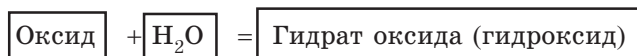


Существуют также бинарные соединения с формально дробными степенями окисления кислорода:



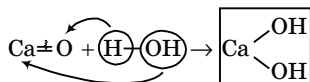
Многие оксиды получаются при непосредственном взаимодействии простых веществ — металлов и неметаллов — с кислородом.

Большинство оксидов непосредственно соединяется с водой, в результате образуются *гидраты оксидов (гидроксиды)*:

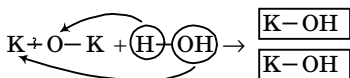
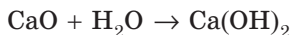


Некоторые оксиды в воде не растворяются и с ней непосредственно не взаимодействуют, однако большинству этих оксидов также соответствуют гидроксиды, которые можно получить косвенным путем.

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (т. е. наиболее типичных металлов) являются ионными соединениями, хорошо растворимыми в воде. В процессе растворения происходит химическое взаимодействие этих оксидов с водой, например:



или в молекулярных формулах:



В образующихся гидратах оксидов Ca(OH)_2 и KOH связи между атомами металла и атомами кислорода являются типично ионными связями, поэтому эти гидраты диссоциируют в воде с образованием катионов металла и гидроксид-ионов OH^- :



Гидраты оксидов, для которых характерен такой тип диссоциации, относятся к классу оснований.

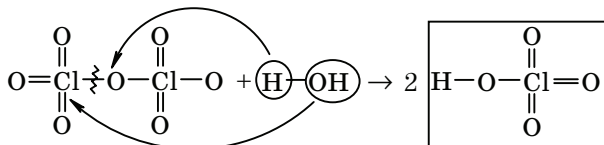
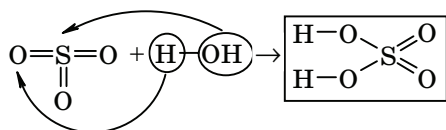
● **Основания (основные гидроксиды)** — это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и только один вид анионов — гидроксид-ионы OH^- .

● **Оксиды, гидраты которых являются основаниями, называются основными оксидами.**

Основными оксидами являются оксиды металлов со степенями окисления +1, большинство оксидов металлов со ст. ок. +2, и некоторые оксиды металлов со ст. ок. +3.

Все основные оксиды при обычных условиях представляют собой твердые вещества. Среди них только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, как уже было отмечено выше, растворимы в воде. Остальные основные оксиды при обычных условиях в воде практически нерастворимы, и соответствующие им основания можно получить только косвенным путем.

Оксиды неметаллов являются ковалентными соединениями. Почти все они хорошо растворимы в воде и взаимодействуют с ней, например:



В образующихся гидратах оксидов H_2SO_4 и HClO_4 наиболее полярными являются связи между атомами водорода и атомами кислорода; поэтому эти гидраты диссоциируют в воде с образованием катионов водорода H^+ и анионов кислотных остатков:



Гидраты оксидов, для которых характерен такой тип диссоциации, относятся к классу кислот.

● **Кислоты** — это электролиты, которые при диссоциации образуют только катионы водорода и анионы кислотных остатков.

● **Оксиды, гидраты которых являются кислотами, называются кислотными оксидами.**

Кислотными являются почти все оксиды неметаллов, а также оксиды металлов, в которых металлы имеют степени окисления +5 и выше (например: $\text{Sb}_2\text{O}_5^{+5}$, CrO_3^{+6} , $\text{Mn}_2\text{O}_7^{+7}$). Среди них есть газообразные вещества (CO_2 , SO_2 , NO_2 и др.), жидкости (SO_3 , Cl_2O_7 и др.) и твердые вещества (P_2O_5 , SiO_2 , I_2O_5 и др.). Самым известным нерастворимым в воде кислотным оксидом является оксид кремния (IV) SiO_2 .

Оксиды металлов со степенями окисления +3, +4 в большинстве своем являются *амфотерными оксидами*. Амфотерными являются и некоторые оксиды металлов со степенью окисления +2. Это название обусловлено тем,

что эти оксиды сочетают в себе свойства и основных, и кислотных оксидов, а соответствующие им гидроксиды проявляют как свойства оснований, так и свойства кислот и называются *амфотерными гидроксидами*. Следует сразу отметить, что все амфотерные оксиды в воде практически нерастворимы, и поэтому амфотерные гидроксиды (также нерастворимые в воде) можно получить только косвенным путем.

Наиболее известными амфотерными оксидами являются:

ZnO — оксид цинка

BeO — оксид бериллия

SnO — оксид олова (II)

PbO — оксид свинца (II)

Al_2O_3 — оксид алюминия

Cr_2O_3 — оксид хрома (III)

MnO_2 — оксид марганца (IV)

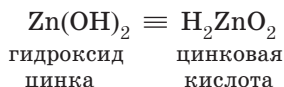
SnO_2 — оксид олова (IV)

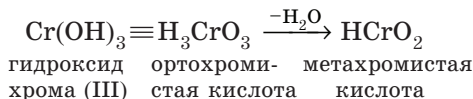
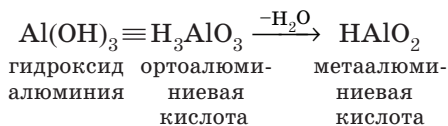
PbO_2 — оксид свинца (IV)

Например, оксиду цинка соответствует гидроксид, который может быть выражен следующей графической формулой:

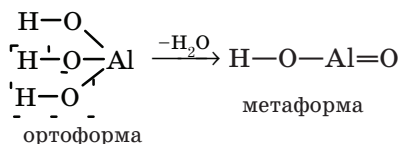


Особенностью этого, как и других амфотерных гидроксидов, является то, что прочности и полярности связей Me—O (в данном случае Zn—O) и O—H оказываются сравнимыми, и в зависимости от характера среды водного раствора может происходить либо разрыв связи Me—O с образованием ионов OH^- , либо разрыв связи O—H с образованием ионов H^+ . Именно этим, с точки зрения теории электролитической диссоциации, объясняется проявление амфотерными гидроксидами и свойств оснований, и свойств кислот; именно поэтому формулы амфотерных гидроксидов можно записывать в двух тождественных формах: в форме оснований и в форме кислот:



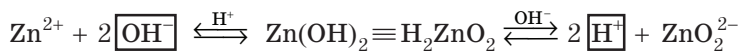


Как видно из представленных схем, амфотерные гидроксиды, содержащие более двух OH-групп, могут существовать в двух кислотных формах: мета-форма образуется из орто-формы в результате отщепления молекулы воды:



Итак, с точки зрения теории электролитической диссоциации:

● *Амфотерные гидроксиды — это слабые электролиты, способные диссоциировать как по типу оснований (в кислой среде), так и по типу кислот (в щелочной среде), например:*



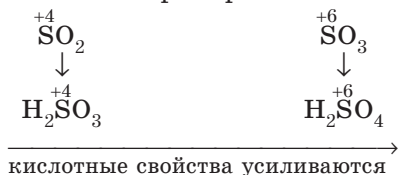
● *Оксиды, гидраты которых являются амфотерными гидроксидами, называются амфотерными оксидами.*

Таким образом, из всего вышеизложенного следует, что металлы могут образовывать и основные, и кислотные, и амфотерные оксиды. Если металл проявляет переменную степень окисления, то он образует несколько оксидов и соответствующих им гидроксидов. При этом с увеличением степени окисления металла основной характер его оксидов и гидроксидов ослабляется, а кислотный характер — усиливается. Например:

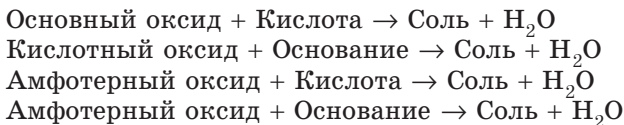


Неметаллы не образуют основные и амфотерные оксиды. Практически все оксиды неметаллов являются кислотными*.

Если данный неметалл образует несколько кислотных оксидов и соответствующих им гидроксидов, их кислотный характер усиливается с ростом степени окисления неметалла. Например:



Три типа оксидов, которые мы рассмотрели, — основные, кислотные и амфотерные — являются *солеобразующими оксидами*, так как они образуют соли при взаимодействии с кислотами или основаниями:



Конкретные примеры таких реакций будут приведены далее.

В завершение же этого параграфа следует упомянуть, что кроме солеобразующих оксидов существуют и *несолеобразующие*, или *безразличные (индифферентные) оксиды*. Это оксиды, которые не образуют ни неорганиче-

* Небольшое число оксидов неметаллов, не относящихся ни к одному из обсуждаемых типов оксидов, будет рассмотрено далее.

ских гидратов, ни солей. Таких оксидов немного. Запомните следующие несолеобразующие оксиды: N_2O — оксид азота (I), NO — оксид азота (II), CO — оксид углерода (II), SiO — оксид кремния (II).

Вопросы и упражнения

1. Назовите следующие оксиды и укажите, к какому типу относится каждый из них: Li_2O ; BaO ; MnO ; Mn_2O_3 ; MnO_2 ; Mn_2O_7 ; CO_2 ; Cl_2O ; Br_2O_5 ; N_2O_5 ; N_2O .
2. Заполните следующую таблицу:

Гидрат оксида	$Fe(OH)_3$	$Sr(OH)_2$	H_2PbO_3	HNO_3	$H_2Cr_2O_7$	$HMnO_4$	$HClO$
Оксид							

3. Расположите следующие гидроксиды в порядке ослабления их основных и усиления кислотных свойств: $Mn(OH)_4$; $Mn(OH)_2$; $HMnO_4$; $Mn(OH)_3$; H_2MnO_4 .
4. Амфотерным оксидам SnO_2 и PbO_2 соответствуют амфотерные гидроксиды. Напишите их формулы в форме оснований, а также в виде орто- и метакислотных форм.
5. Составьте молекулярные и графические формулы:
 - а) оксида цезия; б) оксида магния; в) оксида бора (III); г) оксида германия (IV); д) оксида молибдена (VI); е) гидроксида золота (III); ж) гидроксида рубидия; з) гидроксида ртути (II).

1.2.3. Основания и кислоты.

Кисотно-основные взаимодействия.

Ионные уравнения обменных реакций

В предыдущем параграфе даны определения оснований и кислот с позиций теории электролитической диссоциации. Познакомимся с этими важнейшими классами неорганических веществ более подробно; рассмотрим их внутриклассовую систематизацию, номенклатуру, наиболее характерные химические реакции, в которые они вступают.

Общая формула оснований: $\boxed{Me(OH)_y}$,

где Me — символ металла; OH — гидроксидная группа; y — число гидроксидных групп, равное валентности металла и определяющее кислотность основания.

Примеры однокислотных оснований*:

NaOH — гидроксид натрия,

KOH — гидроксид калия;

двухкислотных оснований:

Ba(OH)₂ — гидроксид бария,

Fe(OH)₂ — гидроксид железа (II);

трехкислотных оснований:

Fe(OH)₃ — гидроксид железа (III)**,

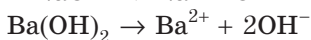
Bi(OH)₃ — гидроксид висмута (III).

По растворимости в воде основания делятся на растворимые и нерастворимые. Растворимые в воде основания называются *щелочами*. Щелочами являются гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов:

LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH

Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂

Щелочи относятся к сильным электролитам и называются *сильными основаниями*. В водных растворах сильные основания полностью диссоциируют на ионы, например:



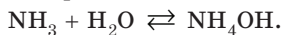
Раствор любой щелочи характеризуется высокой концентрацией гидроксид-ионов, т. е. представляет собой *сильнощелочную среду*. В растворах щелочей лакмус окрасивается в синий цвет, метилоранж — в желтый и фенолфталеин — в малиновый.

Все нерастворимые в воде основания (а также NH₄OH) являются *слабыми основаниями*, диссоциируют обратимо:



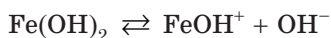
Для слабых многокислотных оснований характерна *ступенчатая диссоциация*. На 1-й ступени диссоциации

* К однокислотным основаниям относят также гидроксид аммония NH₄OH, в котором роль катиона металла играет ион аммония. Гидроксид аммония образуется в небольших количествах при растворении аммиака в воде:

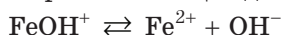


** Гидроксид железа (III), кроме основных, проявляет и слабовыраженные кислотные свойства; поэтому, строго говоря, является амфотерным гидроксидом.

от молекулы основания отщепляется один гидроксид-ион, например:



В ходе 2-й ступени диссоциации от образовавшегося сложного катиона отрывается еще один гидроксид-ион:



Степень диссоциации по второй ступени значительно меньше, чем по первой.

Разумеется, в процессе диссоциации участвует лишь та малая часть нерастворимого основания, которая переходит в раствор (поскольку абсолютно нерастворимых веществ нет).

Общая формула кислот: $\boxed{\text{H}_x\text{Ac}}$,

где Ac — символ кислотного остатка (от англ. *acid* — кислота); x — число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка и определяющее *основность кислоты*.

Например:

HNO_3 — одноосновная кислота,

H_2SO_4 — двухосновная кислота,

H_3PO_4 — трехосновная кислота.

Молекулы кислот, являющихся гидратами кислотных оксидов, содержат атомы кислорода и поэтому называются *кислородсодержащими кислотами*. Формулы и названия важнейших кислородсодержащих кислот, а также формулы и названия входящих в их состав кислотных остатков представлены в табл. 14.

Таблица 14

Кислородсодержащие кислоты

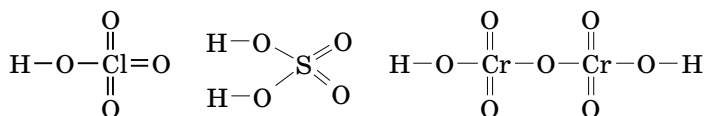
Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
H_2CO_3	угольная кислота	$=\text{CO}_3$	карбонат
H_2SiO_3	кремниевая кислота	$=\text{SiO}_3$	силикат
HNO_3	азотная кислота	$-\text{NO}_3$	нитрат
HNO_2	азотистая кислота	$-\text{NO}_2$	нитрит
H_3PO_4	фосфорная кислота	$\equiv\text{PO}_4$	фосфат
H_3PO_3	фосфористая кислота	$=\text{HPO}_3$	фосфит
H_2SO_4	серная кислота	$=\text{SO}_4$	сульфат
H_2SO_3	сернистая кислота	$=\text{SO}_3$	сульфит
H_2CrO_4	хромовая кислота	$=\text{CrO}_4$	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромовая кислота	$=\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромат
HClO	хлорноватистая кислота	$-\text{ClO}$	гипохлорит

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HClO_2	хлористая кислота	$-\text{ClO}_2$	хлорит
HClO_3	хлорноватая кислота	$-\text{ClO}_3$	хлорат
HClO_4	хлорная кислота	$-\text{ClO}_4$	перхлорат
H_2MnO_4	марганцовистая кислота	$=\text{MnO}_4$	манганат
HMnO_4	марганцовая кислота	$-\text{MnO}_4$	перманганат

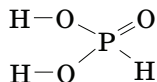
Нетрудно заметить, что названия кислот происходят от русских названий элементов, занимающих центральное положение в молекулах кислот и являющихся *кислотообразующими элементами* (например, азот $\text{N} \rightarrow$ азотная кислота HNO_3). Названия же кислотных остатков образуются от латинских названий этих элементов (например, nitrogenium $\text{N} \rightarrow$ нитрат).

Если существует две или несколько кислот, образованных одним и тем же кислотообразующим элементом, то их названия различаются суффиксами или префиксами, а названия кислотных остатков — окончаниями или префиксами.

В молекулах кислородсодержащих кислот атомы водорода, как правило, непосредственно связаны с атомами кислорода, как это видно из следующих графических формул:



Среди приведенных в табл. 14 кислот исключением является фосфористая кислота H_3PO_3 , в которой один из атомов водорода непосредственно связан с атомом фосфора:



Имеющаяся в этой молекуле связь $\text{P}-\text{H}$ является очень слабополярной, поэтому она не может разрываться с образованием иона водорода; следовательно, только два иона водорода могут образовываться в ходе электро-

литической диссоциации из одной молекулы H_3PO_3 и, таким образом, эта кислота является двухосновной (иногда ее формулу записывают так: H_2HPO_3).

Кроме кислородсодержащих кислот, существуют также *бескислородные кислоты*, представляющие собой водные растворы газообразных водородных соединений некоторых неметаллов, таких как хлороводород HCl , сероводород H_2S и др. Связи в молекулах этих соединений являются ковалентными полярными, поэтому при растворении в воде они в большей или меньшей степени диссоциируют с отщеплением ионов водорода, например:



Формулы важнейших бескислородных кислот и их названия, а также формулы и названия кислотных остатков приведены в табл. 15.

Таблица 15

Бескислородные кислоты

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HF	фтороводородная (плавиковая) кислота	$-\text{F}$	фторид
HCl	хлороводородная (соляная) кислота	$-\text{Cl}$	хлорид
HBr	бромоводородная кислота	$-\text{Br}$	бромид
HI	йодоводородная кислота	$-\text{I}$	йодид
H_2S	сероводородная кислота	$=\text{S}$	сульфид
HCN	циановодородная (синильная) кислота	$-\text{CN}$	цианид

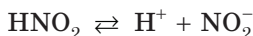
В табл. 15 в скобках указаны широко используемые тривиальные названия некоторых бескислородных кислот. Обратите внимание, что названия кислотных остатков всех бескислородных кислот имеют окончание «-ид».

Практически все кислоты хорошо растворимы в воде (исключение — кремниевая кислота H_2SiO_3). Однако степень диссоциации у разных кислот различна. Существуют *сильные кислоты*, практически полностью диссоциирующие в водных растворах на ионы, например:

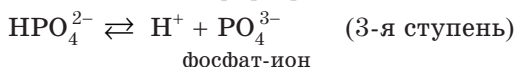
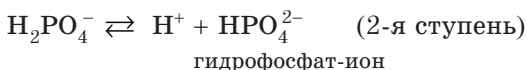
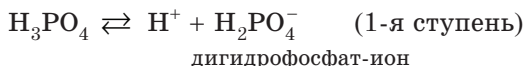


Другие же кислоты лишь в незначительной степени

обратимо диссоциируют в водных растворах; такие кислоты называются *слабыми кислотами*, например:



Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато с последовательным отщеплением первого, второго и т. д. ионов водорода. Например, диссоциация слабой трехосновной фосфорной кислоты происходит в три ступени:



Степень диссоциации резко уменьшается при переходе от первой ступени ко второй и от второй к третьей. Поэтому в растворе H_3PO_4 наиболее велика концентрация анионов H_2PO_4^- и чрезвычайно мала концентрация фосфат-ионов PO_4^{3-} .

Разделение важнейших кислот на сильные и слабые представлено в табл. 16.

Таблица 16

Сильные и слабые кислоты

Сильные кислоты	HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_3 , H_2CrO_4 , HMnO_4
Слабые кислоты	HF , H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , HClO , HClO_2

Растворы сильных кислот характеризуются высокой концентрацией ионов водорода, т. е. представляют собой *сильнокислую среду*. Растворы слабых кислот — *слабокислотные среды*, так как концентрация ионов H^+ в них невелика. И лакмус, и метилоранж окрашиваются в растворах кислот в красный цвет; интенсивность окраски зависит от силы кислоты.

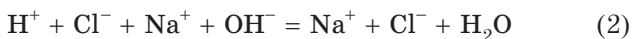
* По этой причине следует считать ошибочной встречающуюся в некоторых пособиях следующую запись уравнения электролитической диссоциации фосфорной кислоты:



Как отмечалось в 1.1.16, вода является чрезвычайно слабым электролитом, поэтому одновременное присутствие в водном растворе больших концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- невозможно. Если эти ионы содержатся в одинаковых (эквивалентных) количествах, то практически все они свяжутся друг с другом и образуют молекулы воды:

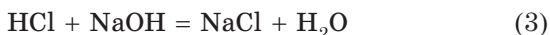


Уравнение (1) представляет собой *краткое (сокращенное) ионное уравнение* реакции, которая происходит при сливании растворов сильной кислоты и сильного основания, например, HCl и NaOH . *Полное ионное уравнение* этой реакции имеет следующий вид:



Как видно из этого уравнения, при протекании реакции с хлорид-ионами Cl^- и ионами Na^+ ничего не происходит, поэтому, исключив их из уравнения (2), мы получим уравнение (1), которое в связи с этим и называется сокращенным ионным уравнением.

Однако в результате выпаривания полученного раствора можно получить соединение состава NaCl , относящееся к классу *солей**. Поэтому рассматриваемую реакцию можно выразить и *молекулярным уравнением*:



Эта реакция является примером реакций нейтрализации.

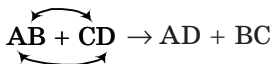
● **Реакция нейтрализации** — это взаимодействие между кислотой и основанием, в результате которого образуются соль и вода.

В химии часто встречаются выражения типа «кислота нейтрализует основание» или «основание нейтрализует кислоту». Химическая сущность этих выражений заклю-

* В следующем параграфе мы подробно обсудим класс солей. Пока же отметим, что практически все хорошо растворимые в воде соли являются сильными электролитами, т. е. полностью диссоциируют на ионы. К таким солям относится и хорошо вам известная поваренная соль NaCl .

чается в том, что ионы H^+ , которых много в растворе кислоты, соединяясь с ионами OH^- , которых много в растворе щелочи, образуют воду, т. е. нейтральную среду.

Реакции нейтрализации представляют собой частный случай так называемых *реакций обмена* (или *обменных реакций*). Формально в ходе реакций обмена исходные вещества обмениваются своими составными частями, т. е. эти реакции соответствуют схеме:



Как правило, обменные реакции протекают в водных растворах, и в них участвуют электролиты, которые полностью или частично диссоциированы на ионы. В реакции обмена могут вступать как сильные, так и слабые электролиты, причем в ионных уравнениях формулы *сильных электролитов записывают в виде ионов*, а *слабых электролитов — в виде молекул*, поскольку большая часть слабого электролита в растворе находится в недиссоциированном состоянии. В молекулярном виде в ионных уравнениях записывают также формулы неэлектролитов и практически нерастворимых в воде веществ.

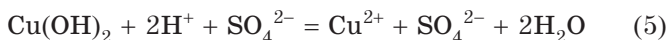
Обязательным условием протекания реакций обмена в водных растворах является *связывание ионов*, входящих в состав одного из исходных веществ, с ионами, входящими в состав другого вещества. Результатом этого связывания может быть образование либо слабого электролита (в случае реакций нейтрализации — воды H_2O), либо нерастворимого в воде вещества. Если при сливании растворов электролитов никакие ионы не связываются друг с другом, то в результате образуется просто смесь всех тех ионов, которые содержались в исходных растворах.

Рассмотрим еще несколько реакций нейтрализации.

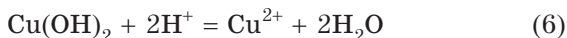
Если к нерастворимому в воде основанию — гидроксиду меди (II) прибавить раствор серной кислоты, то происходит растворение $Cu(OH)_2$ в результате образования растворимой соли $CuSO_4$. Эта реакция выражается следующим молекулярным уравнением:



Учитывая, что $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — слабое, нерастворимое основание, а H_2SO_4 — сильная кислота, запишем полное ионное уравнение этой реакции:

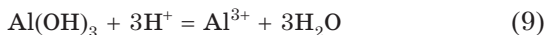


Как видно из этого уравнения, ионы SO_4^{2-} не участвуют в реакции, и их можно исключить; в результате получаем сокращенное ионное уравнение:



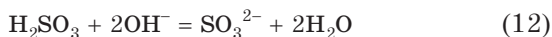
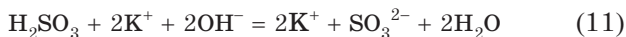
Именно последнее уравнение наилучшим образом раскрывает сущность процессов, происходящих при протекании данной реакции: ионы водорода H^+ отрывают ионы OH^- от $\text{Cu}(\text{OH})_2$, поскольку в составе молекул воды ионы OH^- удерживаются прочнее, чем в составе $\text{Cu}(\text{OH})_2$; а освобождающиеся от гидроксид-ионов ионы меди Cu^{2+} переходят в раствор.

В роли слабых нерастворимых в воде оснований выступают и амфотерные гидроксиды, взаимодействуя с сильными кислотами, например:



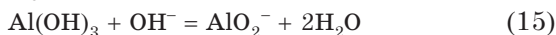
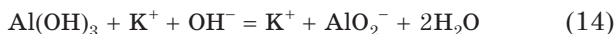
В ходе этой реакции происходит диссоциация амфотерного гидроксида по типу основания, и отщепляющиеся гидроксид-ионы связываются с ионами водорода с образованием молекул воды.

Слабые кислоты также вступают в реакции нейтрализации с основаниями, наиболее активно — со щелочами. Например:



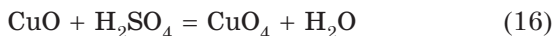
Последнее — сокращенное ионное уравнение — показывает, что гидроксид-ионы OH^- отрывают ионы H^+ от молекул H_2SO_3 и образуют молекулы H_2O (в которых ионы водорода удерживаются прочнее, чем в молекулах H_2SO_3), а сульфит-ионы остаются в растворе.

Подобно слабым кислотам, ведут себя при взаимодействии с растворами щелочей амфотерные гидроксиды, например:

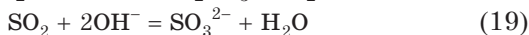
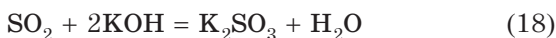


В ходе этой реакции происходит диссоциация амфотерного гидроксида, отщепившего одну молекулу воды ($\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{HAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), по типу кислоты; отщепляющиеся от HAlO_2 ионы водорода связываются с гидроксид-ионами с образованием молекул воды.

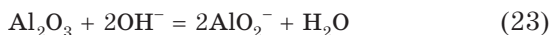
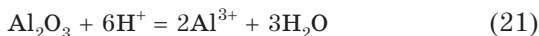
Основные оксиды, как и соответствующие им основания, вступают в реакции с кислотами с образованием соли и воды. Например, оксид CuO , как и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, взаимодействует с серной кислотой (сравни с уравнением (4)):



Кислотные оксиды, как и соответствующие им кислоты, вступают в реакции с основаниями с образованием соли и воды. Например, оксид SO_2 , как и H_2SO_3 , взаимодействует с гидроксидом калия (сравни с уравнением (10)):



Амфотерные оксиды, как и соответствующие им амфотерные гидроксиды, вступают в реакции и с кислотами, и с основаниями (щелочами). И в том, и в другом случаях продуктами реакций являются соль и вода. Например, оксид Al_2O_3 , как и $\text{Al}(\text{OH})_3$, взаимодействует с азотной кислотой (сравни с уравнением (7)) и с раствором гидроксида калия (сравни с уравнением (13)):



Очевидно, что в реакции (20) оксид алюминия проявляет свойства основного оксида, а в реакции (22) — кислотного оксида.

Реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, а также реакции оксидов с кислотами и основаниями являются *кисотно-основными взаимодействиями*, играющими важную роль и в природных, и в технологических процессах.

Дополнительный материал

В параграфе 1.2.2 даны определения кислот и оснований, сформулированные на основе теории электролитической диссоциации (теории Аррениуса).

Более общие представления о кислотах и основаниях изложены в теории Брёнстеда (Дания) и Лоури (Англия), разработанной ими независимо друг от друга в 1923 г., и в теории американского химика Льюиса (1926 г.).

Рассмотрим вначале основные положения теории кислот и оснований Бренстеда–Лоури.

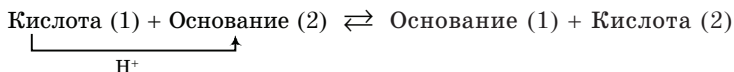
Согласно этой теории, *любое вещество, которое может быть донором протонов (ионов водорода), является кислотой, а любое вещество, способное быть акцептором протонов, является основанием*.

Очевидно, что любая кислота, отдавая протон, превращается в основание, а любое основание, присоединяя протон, превращается в кислоту:

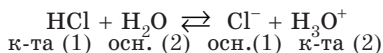
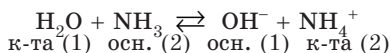


Кислота (1) и основание (1) называются *сопряженными кислотой и основанием*.

Любое кислотно-основное взаимодействие, с точки зрения теории Брёнстеда—Лоури, — это процесс с участием двух пар сопряженных кислот и оснований:

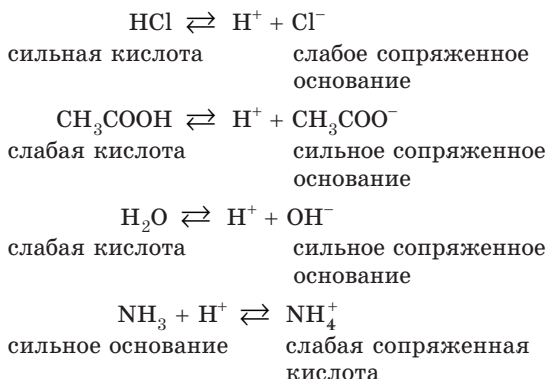


В качестве примеров рассмотрим взаимодействие воды с аммиаком и хлороводородом:



Обратите внимание, что в этих двух процессах функция воды различна: при взаимодействии с аммиаком она ведет себя как **кислота**, а с хлороводородом — как **основание**, что объясняется бóльшим сродством к протону у NH_3 , чем у HCl .

Понятно, что чем легче вещество отдает протоны, тем более сильными кислотными свойствами оно обладает. Сопряженное с сильной кислотой основание является слабым основанием, так как в этом случае обратный процесс присоединения протона протекает с трудом. И наоборот: сильным основаниям соответствуют слабые сопряженные кислоты. Например:



Вещества, относящиеся к кислотам по теории Аррениуса (например, HCl , H_2SO_4 , HSO_4^- , CH_3COOH и др.), являются таковыми и в рамках теории Бренстеда–Лоури. В то же время гидроксиды металлов, например, NaOH или KOH , по терминологии Бренстеда и Лоури не являются сами по себе основаниями, но они, как правило, полностью диссоциированы на ионы металла и ионы OH^- , а гидроксид-ионы, естественно, относятся к основаниям.

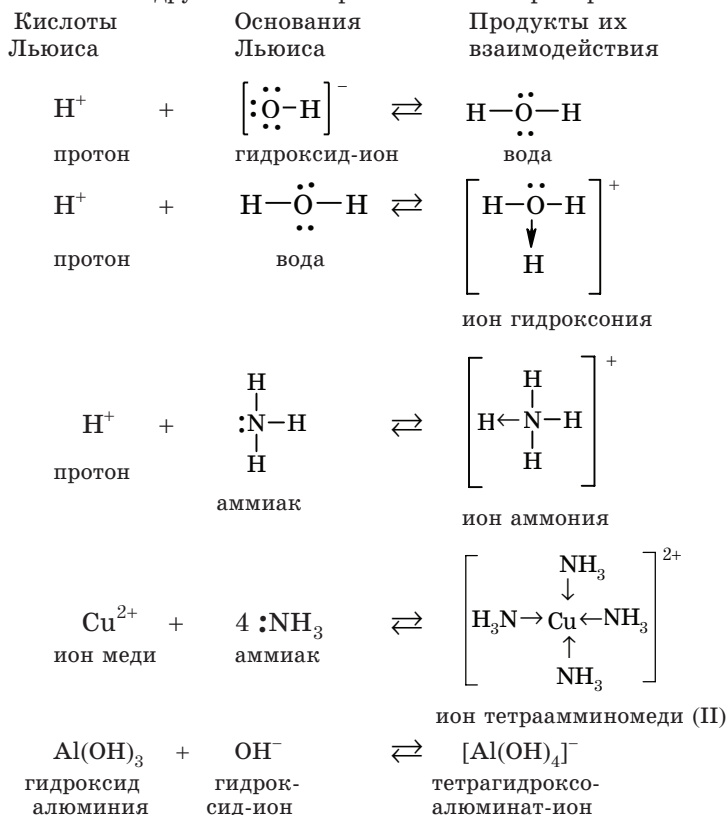
В целом, по сравнению с представлениями Аррениуса, теория Бренстеда–Лоури включает в число кислот и оснований большее число веществ и больший круг реакций рассматривает как кислотно-основные взаимодействия.

В основе теории Льюиса лежат современные представления о природе химической связи. По Льюису, **кислота — это акцептор неподеленной пары электронов**, а **основание — донор ее**. С точки зрения теории Льюиса, кислотно-основное взаимодействие представляет собой обобществление неподеленной пары электронов. Результатом этого обобществления во многих случаях является образование донорно-акцепторной связи.

К кислотам Льюиса относится, в частности, протон H^+ , так как он имеет свободную $1s$ -орбиталь и может быть акцептором неподеленной пары электронов. Таким образом, кислоты Аррениуса (типа HCl , HNO_3 , H_2SO_4) при ионизации образуют ионы водорода, т. е. кислоты Льюиса.

Однако к кислотам Льюиса относятся и многие другие катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько электронных пар. Поэтому к кислотно-основным

взаимодействиям с позиций теории Льюиса относятся не только реакции с участием протонов (как в теории Бренстеда–Лоури), но и многие другие. Рассмотрим несколько примеров:



В заключение сопоставим различные определения кислот и оснований, даваемые в рамках рассмотренных теорий.

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Содержит H^+	Содержит OH^-
Бренстеда–Лоури	Является донором протонов	Является акцептором протонов
Льюиса	Акцептирует электронную пару	Является донором электронной пары

Теория Льюиса является наиболее универсальной, так как она охватывает и кислотно-основные взаимодействия, описываемые теориями Аррениуса и Бренстеда–Лоури, и многие другие процессы, происходящие без участия протонов.

Вопросы и упражнения

1. Даны следующие основания: NaOH ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Bi}(\text{OH})_3$; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Co}(\text{OH})_3$; CsOH . Запишите эти формулы в соответствующие ячейки данной таблицы:

	Растворимые в воде	Нерастворимые в воде
Однокислотные		
Двухкислотные		
Трехкислотные		

2. Даны кислоты: H_2S ; HMnO_4 ; HNO_2 ; HF ; H_3PO_4 ; HClO ; H_2SiO_3 ; HCN . Распределите их по ячейкам следующей таблицы:

	Сильные кислоты	Слабые кислоты
Одноосновные		
Двухосновные		
Трехосновные		

3. Напишите графические формулы следующих кислот: HNO_2 ; H_3PO_4 ; HClO ; HClO_3 ; HMnO_4 ; H_2S .
4. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих кислот и оснований: HNO_3 ; CsOH ; $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; H_2S ; HCN ; $\text{Sr}(\text{OH})_2$; H_2CO_3 .
5. Закончите уравнения реакций:
- а) $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ д) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
б) $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} =$ е) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{HCl} =$
в) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} =$ ж) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$
г) $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} =$ з) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 =$
6. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения следующих реакций:
- а) $2\text{HNO}_3 \text{ (p-p)} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ (p-p)} = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \text{ (p-p)} + 2\text{H}_2\text{O}$
б) $2\text{KOH} \text{ (p-p)} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (p-p)} = \text{K}_3\text{PO}_4 \text{ (p-p)} + 3\text{H}_2\text{O}$
в) $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (p-p)} = \text{MgSO}_4 \text{ (p-p)} + \text{H}_2\text{O}$
г) $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} \text{ (p-p)} = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ (p-p)} + 3\text{H}_2\text{O}$

1.2.4. Соли, их классификация

и номенклатура.

Обменные реакции с участием солей

Выпишем формулы солей, которые образуются в результате реакций нейтрализации, рассмотренных в предыдущем параграфе: NaCl , CuSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_2SO_3 , KAlO_2 .

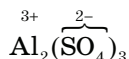
Сразу отметим, что большинство солей являются ионными соединениями, кристаллические решетки которых состоят из катионов металлов (Na^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} и т. д.) и

анионов кислотных остатков (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д.). Поэтому понятие «молекула соли» для них не вполне корректно, правильнее говорить: «формульная единица соли». Однако для простоты изложения все же будем использовать термин «молекула», понимая под ним «формульную единицу».

Итак, из чего же состоят молекулы солей, формулы которых записаны выше? Они состоят из атомов металлов и кислотных остатков и соответствуют общей формуле:

$\boxed{\text{Me}_x \text{Ac}_y}$, где x — число атомов металла, а y — число кислотных остатков.

Очевидно, что x и y должны быть такими, чтобы сумма зарядов катионов металла по абсолютной величине была равна сумме зарядов анионов кислотных остатков. Например:



Приведенная выше общая формула выражает состав наиболее распространенных и поэтому наиболее важных солей, относящихся к типу *нормальных (средних) солей*.

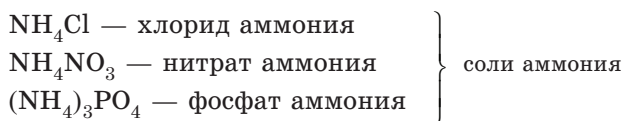
● Любую нормальную соль можно рассматривать либо как продукт полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла, либо как продукт полного замещения гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками:



Название любой нормальной соли состоит из названия кислотного остатка (см. табл. 14, 15) и названия металла (в род. пад.). Если в состав соли входит металл с переменной валентностью (степенью окисления), то она указывается в названии римскими цифрами. Например:

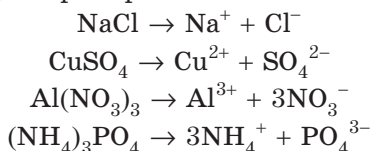
NaCl — хлорид натрия,
 CuSO_4 — сульфат меди (II),
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ — нитрат алюминия,
 K_2SO_3 — сульфит калия,
 KAlO_2 — метаалюминат калия.

К нормальным (средним) солям относятся также соединения, состоящие из ионов аммония и кислотных остатков, например:

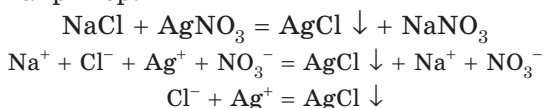


Большинство солей представляют собой твердые кристаллические вещества. Соли *s*-металлов (Na, K, Ca и др.), как правило, бесцветны; многие соли *d*-металлов окрашены в тот или иной цвет. Разные нормальные соли имеют различную растворимость в воде (см. таблицу растворимости). Следует обратить внимание на то, что большинство солей щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Растворимыми солями являются все нитраты (соли азотной кислоты) и почти все хлориды (соли соляной кислоты). С другой стороны, многие сульфиды (соли сероводородной кислоты), карбонаты (соли угольной кислоты), фосфаты (соли фосфорной кислоты) в воде практически нерастворимы.

Почти все растворимые соли являются сильными электролитами, т. е. в водных растворах полностью диссоциированы на ионы металлов (аммония) и кислотных остатков, например:



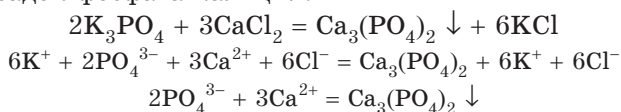
В водных растворах соли вступают в обменные реакции друг с другом. Эти реакции возможны только в том случае, если катионы одной из солей связываются с анионами другой соли и образуют нерастворимую в воде новую соль; в противном случае образуется просто смесь ионов. Например:



Сокращенное ионное уравнение показывает, что при сливании растворов хлорида натрия и нитрата серебра

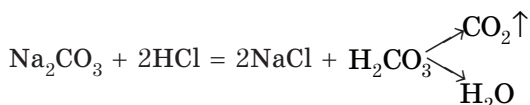
происходит связывание хлорид-ионов с ионами серебра с образованием нерастворимого хлорида серебра (выпадение осадка в результате реакции показывают направленной вниз стрелкой рядом с формулой осадка).

При взаимодействии какого-либо растворимого фосфата с какой-либо растворимой солью кальция образуется осадок фосфата кальция:

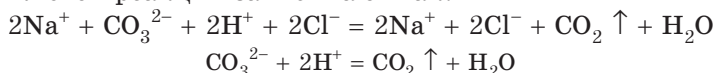


Соли вступают в обменные реакции с кислотами и щелочами, однако непременным условием протекания этих реакций является связывание ионов соли с ионами кислот или щелочей с образованием либо слабого электролита, либо нерастворимого в воде вещества. Рассмотрим некоторые примеры таких реакций.

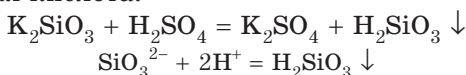
1. Взаимодействие соли с раствором кислоты с образованием новой слабой кислоты:



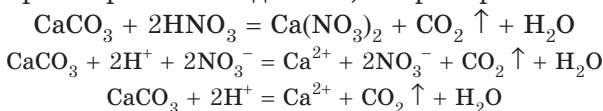
Образующаяся слабая угольная кислота легко разлагается на углекислый газ CO_2 (выделение газа в результате реакции показывают стрелкой, направленной вверх) и воду; поэтому полное и сокращенные ионные уравнения этой реакции записывают так:



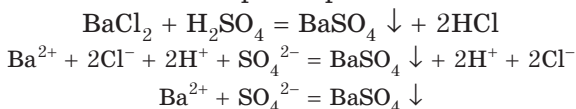
При взаимодействии растворимых силикатов с сильными кислотами образуется слабая нерастворимая в воде кремниевая кислота:



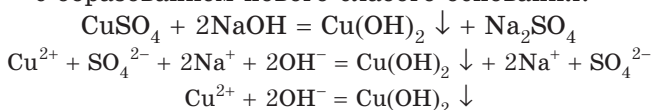
В реакции с растворами кислот вступают и некоторые нерастворимые в воде соли, например:



2. Взаимодействие соли с раствором кислоты с образованием новой нерастворимой соли:

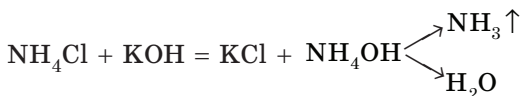


3. Взаимодействие раствора соли с раствором щелочи с образованием нового слабого основания:

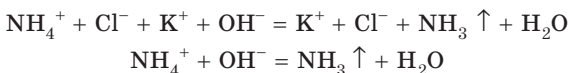


В ходе данной реакции катионы соли Cu^{2+} связываются с гидроксид-ионами OH^- щелочи и образуют осадок слабого основания Cu(OH)_2 .

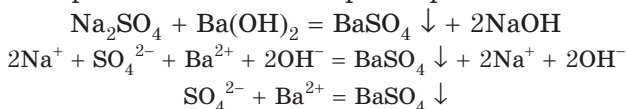
В реакции этого типа вступают и соли аммония, например:



Образующееся слабое основание — гидроксид аммония — легко разлагается на аммиак NH_3 и воду; ионные уравнения записывают так:



4. Взаимодействие раствора соли с раствором щелочи с образованием новой нерастворимой соли:

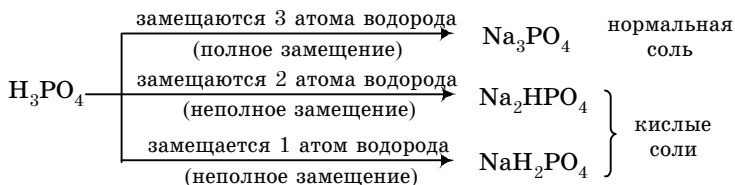


Как видно из последнего уравнения, в ходе данной реакции анионы соли SO_4^{2-} связываются с катионами щелочи Ba^{2+} и образуют нерастворимую соль — сульфат бария.

Переходим к рассмотрению следующего типа солей. Существуют так называемые *кислые соли*. Уже само название этих солей показывает, что они имеют нечто общее с кислотами. Действительно, кислые соли, как и кислоты, содержат в своем составе атомы водорода, способные в процессе электролитической диссоциации отщепляться в виде ионов H^+ .

● *Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла.*

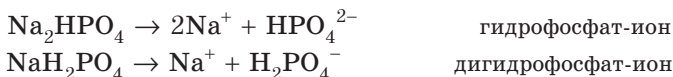
Рассмотрим, например, какие соли могут образоваться в результате полного и неполного замещения атомов водорода в молекуле трехосновной фосфорной кислоты атомами натрия (один атом натрия замещает один атом водорода, так как оба элемента являются одновалентными):



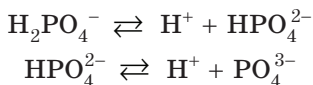
Номенклатура кислых солей отличается от номенклатуры нормальных солей тем, что к названию кислотного остатка прибавляется «гидро», если с кислотным остатком связан один атом водорода, или «дигидро», если с кислотным остатком связаны два атома водорода. Например:

Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия,
 NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия.

Большинство кислых солей хорошо растворимо в воде, и в водных растворах эти соли полностью диссоциированы на катионы металла и сложные анионы, состоящие из атомов водорода и кислотных остатков:

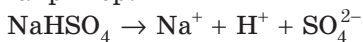


Если кислая соль образована слабой кислотой, то сложные анионы в большей или меньшей степени диссоциируют с отщеплением ионов водорода (сходство с кислотами):



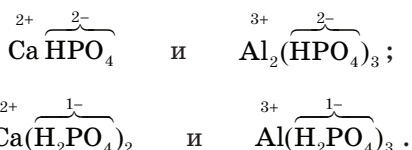
Если же кислая соль образована сильной кислотой, то входящие в ее состав анионы практически необрати-

мо диссоциируют на ионы водорода и ионы кислотного остатка, и можно записать уравнение одноступенчатой диссоциации, например:



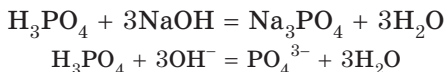
гидросульфат натрия

При составлении формул кислых солей следует учитывать заряды катионов и заряды сложных анионов, которые входят в их состав. Например, гидрофосфаты (содержащие анионы HPO_4^{2-}) и дигидрофосфаты (содержащие анионы H_2PO_4^-) кальция и алюминия имеют формулы

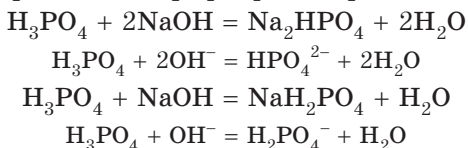


Кислые соли образуются в результате реакций *неполной нейтрализации* многоосновных кислот основаниями, в отличие от реакций полной нейтрализации, приводящих к образованию нормальных солей (см. 1.2.3).

Например, если для реакции с H_3PO_4 берется избыток щелочи NaOH (не менее трех молекул NaOH на одну молекулу H_3PO_4), то происходит полная нейтрализация и образуется нормальная соль — фосфат натрия:



Если же соотношение количеств H_3PO_4 и NaOH равно 1 : 2 или 1 : 1, то происходит неполная нейтрализация и образуются кислые соли, соответственно, гидрофосфат натрия и дигидрофосфат натрия:



Очевидно, что для одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и др.) неполная нейтрализация невозможна, а поэтому и не существует кислых солей соляной кислоты, кислых солей азотной кислоты и т. д.

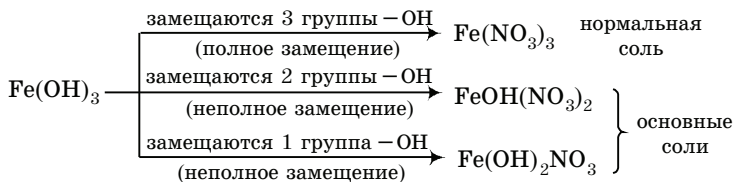
Интересно отметить, что растворимость в воде нормальных и кислых солей, образованных одним и тем же

металлом и одной и той же кислотой, может существенно различаться. Например, нормальный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде практически нерастворим, заметно растворим в воде гидрофосфат CaHPO_4 и хорошо растворим дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. С другой стороны, в отличие от хорошо растворимого карбоната натрия Na_2CO_3 , гидрокарбонат натрия NaHCO_3 характеризуется малой растворимостью.

Следующий тип солей — *основные соли*.

● *Основные соли можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками.*

Рассмотрим, например, какие соли могут образоваться в результате полного и неполного замещения гидроксидных групп в молекуле трехкислотного основания гидроксида железа (III) кислотными остатками азотной кислоты (один кислотный остаток $-\text{NO}_3$ замещает одну группу $-\text{OH}$, так как обе группы атомов являются одновалентными):



Таким образом, основные соли, как и основания, содержат в своем составе гидроксидные группы, способные в процессе электролитической диссоциации отщепляться в виде гидроксид-ионов OH^- .

Понятно, что в основных солях группы $-\text{OH}$ непосредственно связаны с атомом металла (как и в основаниях), тем не менее в названиях основных солей слово «гидроксо», обозначающее группу $-\text{OH}$, обычно прибавляется к названию кислотного остатка, например:

$\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ — гидроксонитрат железа (III),

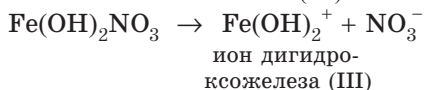
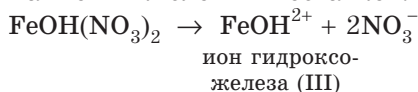
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — дигидроксонитрат железа (III).

Более разумная, на наш взгляд, номенклатура, предусматривающая присоединение слова «гидроксо» (если с атомом металла связана одна группа —ОН) или «дигидроксо» (если с атомом металла связаны две группы —ОН) к названию металла, к сожалению, не получила широкого распространения. По этой номенклатуре основные соли называются так:

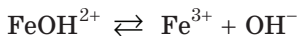
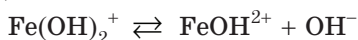
$\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ — нитрат гидроксожелеза (III),

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нитрат дигидроксожелеза (III).

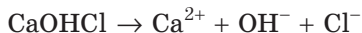
О предпочтительности второй номенклатуры свидетельствует и характер электролитической диссоциации основных солей, в результате которой образуются сложные катионы, состоящие из атомов металла и гидроксидных групп, и анионы кислотных остатков. Например:



Если основная соль образована слабым основанием, то сложные катионы в большей или в меньшей степени диссоциируют с отщеплением гидроксид-ионов (сходство с основаниями):

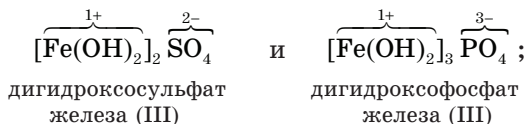
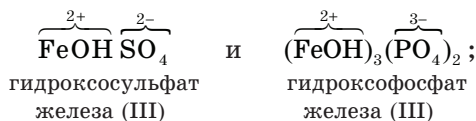


Если же основная соль образована сильным основанием, то входящие в ее состав сложные катионы практически необратимо диссоциируют на катионы металла и гидроксид-ионы, и можно записать уравнение одноступенчатой диссоциации, например:



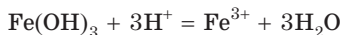
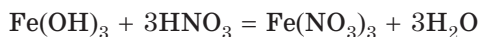
гидроксохлорид кальция

При составлении формул основных солей следует учитывать заряды сложных катионов и заряды кислотных остатков, которые входят в их состав. Например, сульфаты и фосфаты гидроксожелеза (III) и дигидроксожелеза (III) (ниже приведены их общеупотребимые названия) имеют формулы:

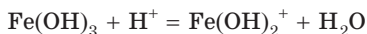
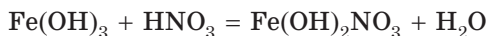
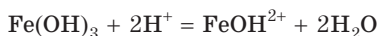
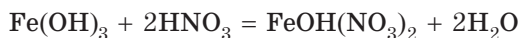


Основные соли образуются в результате реакций неполной нейтрализации многокислотных оснований кислотами.

Например, если для реакции с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ берется избыток азотной кислоты HNO_3 (соотношение числа молекул HNO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не менее 3 : 1), то происходит полная нейтрализация, и образуется нормальная соль — нитрат железа (III):



Если же соотношение количеств $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HNO_3 равно 1 : 2 или 1 : 1, то происходит неполная нейтрализация и образуются основные соли, соответственно, гидроксонитрат и дигидроксонитрат железа (III):



Очевидно, что для однокислотных оснований (NaOH , KOH , NH_4OH и др.) неполная нейтрализация невозможна; эти основания не образуют основных солей.

Нормальные, кислые и основные соли являются наиболее важными типами солей. Кратко рассмотрим другие типы солей.

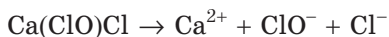
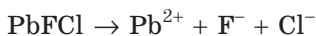
● *Смешанными солями называют такие соли, молекулы (формульные единицы) которых состоят из катионов одного металла и анионов двух различных кислотных остатков.*

Примерами смешанных солей являются:

PbFCl — фторид-хлорид свинца (II),

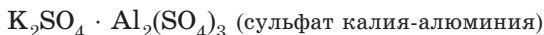
Ca(ClO)Cl — хлорид-гипохлорит кальция.

Являясь, как и нормальные соли, сильными электролитами, смешанные соли в водных растворах необратимо диссоциируют на все входящие в их состав ионы — катионы металла и анионы кислотных остатков:



● *Двойными солями называют такие соли, в состав молекул (формульных единиц) которых входят катионы двух различных металлов (или катион металла и катион аммония) и анионы одного кислотного остатка.*

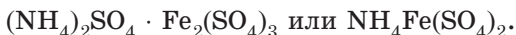
Двойные соли являются продуктами совместной кристаллизации двух разных нормальных солей, образованных одной и той же кислотой; например, сульфата калия K_2SO_4 и сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Поэтому формулы двойных солей часто записывают как формулы нормальных солей, соединенные точкой:



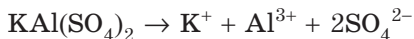
Однако, очевидно, что формульную единицу приведенной выше соли можно представить как:



Другим примером двойных солей является сульфат аммония-железа (III):

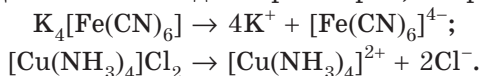


В водных растворах двойные соли необратимо диссоциируют на все входящие в их состав катионы и анионы:

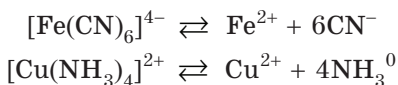


В параграфе 1.1.11 были даны общие представления о строении координационных (комплексных) соединений. Комплексные соединения, состоящие из катионов металла и комплексных анионов (например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) или из комплексных катионов и анионов кислотных остатков (например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$), могут быть названы *комплексными солями*.

Рассмотрим характер электролитической диссоциации комплексных солей. Ионы, находящиеся во внешней сфере этих солей (т. е. за квадратными скобками), легко отщепляются в водных растворах, например:



Образующиеся в результате полной (необратимой) диссоциации комплексные ионы являются слабыми электролитами, поскольку ионы-комплексобразователи связаны с лигандами достаточно прочными ковалентными связями. Обратимая диссоциация комплексных ионов с образованием ионов-комплексобразователей и лигандов происходит в очень малой степени:

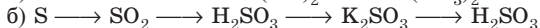
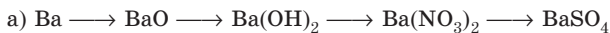


Вопросы и упражнения

1. Назовите и классифицируйте следующие соли: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; AgNO_3 ; NaKCO_3 ; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$; $\text{Ca}(\text{HS})_2$; KMnO_4 ; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; ZnCl_2 ; AlBr_3 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Напишите уравнения диссоциации этих солей как сильных электролитов.
2. Напишите молекулярные и графические формулы следующих солей: а) сульфид железа (III); б) гидрокарбонат калия; в) фосфат меди (II); г) дигидроксонитрат алюминия; д) дихромат бария; е) хлорид-гипохлорит кальция; ж) нитрат никеля (II); з) дигидрофосфат натрия.
3. Допишите уравнения следующих реакций, не изменяя коэффициентов в левой части уравнения:
 - а) $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 =$
 - б) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 =$
 - в) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 =$
 Назовите образующиеся в этих реакциях соли. К какому типу они относятся?
4. Составьте полные и сокращенные ионные уравнения следующих реакций:
 - а) $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
 - б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{KNO}_3$
 - в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{BaBr}_2 = 3\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{AlBr}_3$
 - г) $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{NaCl}$
 - д) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KOH} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
5. Даны вещества: серная кислота, азотная кислота, гидроксид натрия, хлорид бария, сульфат цинка, карбонат калия. Какие

из этих веществ могут попарно взаимодействовать друг с другом в водных растворах?

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепи превращений:



Материал для повторения раздела 1.2

Важнейшие понятия

Наиболее важными понятиями, рассмотренными в этом разделе, являются следующие:

Простые вещества — вещества, которые состоят из атомов одного элемента (Fe, Zn, Si, O₂, O₃, S₈ и др.).

Аллотропия — явление образования нескольких простых веществ атомами одного и того же химического элемента (например, O₂ и O₃).

Аллотропные модификации (видоизменения) — простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом.

Сложные вещества — вещества, состоящие из атомов разных элементов (HCl, H₂O, C₆H₁₂O₆ и др.).

Оксиды — соединения двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2 (CaO, CO₂, P₂O₅ и др.).

Пероксиды — соединения водорода и некоторых металлов с кислородом в степени окисления –1 (H₂O₂, Na₂O₂, CaO₂ и др.).

Гидроксиды (гидраты оксидов) — продукты прямого или косвенного соединения оксидов с водой. Делятся на три типа: основания, кислоты и амфотерные гидроксиды.

Основания (основные гидроксиды) — электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и только один вид анионов — гидроксид-ионы OH[–] (NaOH, Ca(OH)₂, Bi(OH)₃ и др.).

Основные оксиды — оксиды, гидраты которых являются основаниями (Na₂O, CaO, Bi₂O₃ и др.).

Кислоты — электролиты, которые при диссоциации образуют только катионы водорода H⁺ и анионы кислотных остатков (H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ и др.).

Кислотные оксиды — оксиды, гидраты которых являются кислотами (кислотными гидроксидами) (SO₃, N₂O₅, Cl₂O₇ и др.).

Амфотерные гидроксиды — электролиты, способные диссоциировать как по типу оснований, так и по типу кислот (Zn(OH)₂, Al(OH)₃ и др.).

Амфотерные оксиды — оксиды, гидраты которых являются амфотерными гидроксидами (ZnO, Al₂O₃ и др.).

Солеобразующие оксиды — общее название основных, кислотных и амфотерных оксидов, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или с основаниями.

Несолеобразующие (безразличные, индифферентные) оксиды — оксиды, которые не образуют ни гидратов, ни солей (N_2O , NO , CO , SiO).

Кислотность основания — число гидроксидных групп в молекуле (формульной единице) основания.

Щелочи — растворимые в воде основания. Наиболее известными щелочами являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH , Ca(OH)_2 и др.).

Основность кислоты — число атомов водорода в молекуле кислоты, которые могут отщепляться в виде ионов H^+ .

Кислородсодержащие кислоты — гидраты кислотных оксидов (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и др.).

Бескислородные кислоты — водные растворы газообразных водородных соединений некоторых неметаллов (HCl , HBr , H_2S и др.).

Реакция нейтрализации — взаимодействие между кислотой и основанием, в результате которого образуются соль и вода (например: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$). Реакции нейтрализации относятся к типу реакций обмена.

Реакции обмена — реакции, в ходе которых исходные сложные вещества обмениваются своими составными частями и образуют новые сложные вещества; происходят без изменения степеней окисления элементов.

Нормальные (средние) соли — продукты полного замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или продукты полного замещения гидроксидных групп в молекулах оснований кислотными остатками (NaCl , FeBr_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Кислые соли — продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла (NaHCO_3 , CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и др.).

Основные соли — продукты неполного замещения гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками (CuOHCl , $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$ и др.).

Смешанные соли — соли, состоящие из катионов одного металла и анионов двух различных кислотных остатков (PbFCl , Ca(ClO)Cl и др.).

Двойные соли — соли, состоящие из катионов двух различных металлов (аммония) и анионов одной кислоты ($\text{KAl(SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$ и др.).

Комплексные соли — соли, состоящие из катионов металла и комплексных анионов ($\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и др.) или из комплексных катионов и анионов кислотных остатков ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2^{1-}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^{1-}$ и др.).

1.3. ВАЖНЕЙШИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАСЧЕТЫ В ХИМИИ

1.3.1. Относительные молекулярные массы. Моль. Молярные массы веществ

В параграфе 1.1.3 было дано определение относительной атомной массы A_r . Значения A_r различных элементов используются при расчетах относительных молекулярных масс веществ.

● *Относительная молекулярная масса M_r — это число, которое показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C .*

Очевидно, что относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс всех атомов, из которых состоит молекула данного вещества.

Например, относительная молекулярная масса воды, молекула которой H_2O состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, равна:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18$$

Обратите внимание, что величины относительных молекулярных масс рассчитываются и для веществ, имеющих немолекулярное строение, в частности, для ионных соединений. Относительная молекулярная масса ионного соединения — это, в сущности, относительная масса формульной единицы этого соединения, например:

$$\begin{aligned} M_r[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] &= 2A_r(\text{Al}) + 3A_r(\text{S}) + 12A_r(\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 27 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 342 \end{aligned}$$

Относительные молекулярные массы, как и относительные атомные массы, являются величинами безразмерными.

В различных химических расчетах широко используются понятия «масса вещества» и «количество вещества».

Масса вещества выражается в кг, г или других единицах массы.

Единицей количества вещества является *моль*.

● **Моль** — это количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) углерода ^{12}C .

Определим число атомов С в 12 г углерода. Для этого разделим 0,012 кг на абсолютную массу атома углерода $m_{\text{a}}(\text{C})$ (см. 1.1.3):

$$\frac{0,012 \text{ кг}}{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} \approx 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Из определения понятия «моль» следует, что это число равно числу молекул (атомов) в одном моле любого вещества. Оно называется **числом Авогадро** и обозначается символом N_{A} :

$$N_{\text{A}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекул (атомов)}}{\text{моль}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

(Отметим, что число Авогадро — очень большое число!)

Если вещество состоит из молекул, то 1 моль — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул этого вещества.

Например:

1 моль водорода H_2 — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 ;

1 моль воды H_2O — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ;

1 моль глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Если вещество состоит из атомов, то 1 моль — это $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов этого вещества.

Например:

1 моль железа Fe — это $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов Fe;

1 моль серы S — это $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов S.

Понятие «моль» используется и для ионных соединений и означает $6,02 \cdot 10^{23}$ формульных единиц данного соединения. Например, 1 моль сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — это $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ катионов Al^{3+} и $3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ анионов SO_4^{2-} , или условно считая, что сульфат алюми-

ния состоит из молекул, 1 моль — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Следовательно:

● *1 моль любого вещества содержит Авогадрово число частиц, из которых состоит это вещество, т. е. приблизительно $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул или атомов.*

Количество вещества (т. е. число молей) обозначается латинской буквой n (или греческой буквой ν). Любое данное число молекул (атомов) обозначается буквой N .

Количество вещества n равно отношению данного числа молекул (атомов) N к числу молекул (атомов) в 1 моле N_A :

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1.3.1)$$

Число молекул (атомов) в данном количестве вещества равно:

$$N = N_A \cdot n \quad (1.3.2)$$

Типовая задача № 1

Сколько молекул (атомов) содержится в: а) 2 моль вещества; б) 0,1 моль вещества?

Решение

а) Число молекул (атомов) в 2 моль вещества равно:

$$N = N_A \cdot n = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2 \text{ моль} = 12,04 \cdot 10^{23}$$

б) Число молекул (атомов) в 0,1 моль вещества равно:

$$N = N_A \cdot n = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,1 \text{ моль} = 6,02 \cdot 10^{22}$$

Типовая задача № 2

Сколько молей составляют 3 миллиарда ($3 \cdot 10^9$) молекул любого вещества?

Решение

Из формулы (1.3.1): $n = N/N_A =$

$$= 3 \cdot 10^9 / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 0,5 \cdot 10^{-14} \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ моль}$$

(Обратите внимание, что столь громадное число молекул — 3 млрд — составляют лишь чрезвычайно малую долю моля.)

● *Масса одного моля вещества называется его молярной массой и обозначается буквой M .*

Рассчитаем молярную массу, т. е. массу 1 моля воды H_2O .

Относительная молекулярная масса воды $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$. Следовательно, масса молекулы воды в атомных единицах массы равна 18 а.е.м. Так как 1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г (см. 1.1.3), то абсолютная масса молекулы воды $m_a(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Масса одного моля воды в г равна произведению абсолютной молекулярной массы в г на число молекул в 1 моле:

$$\begin{aligned} M &= m_a(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_A = \\ &= 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 18 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Этот пример показывает, что если молярная масса вещества M выражается в г/моль, то она **численно** равна относительной молекулярной массе этого вещества M_r .

Так же можно показать, что если вещество состоит из атомов, то его молярная масса M в г/моль **численно** равна относительной атомной массе A_r .

Определим, например, молярные массы *водорода* H_2 , *железа* Fe и *глюкозы* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Вещества H_2 и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ состоят из молекул. Поэтому их молярные массы **численно** равны относительным молекулярным массам:

$$\begin{aligned} M_r(\text{H}_2) &= 2 \quad \rightarrow \quad M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль} \\ M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) &= 180 \quad \rightarrow \quad M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Вещество Fe состоит из атомов, поэтому его молярная масса **численно** равна относительной атомной массе:

$$A_r(\text{Fe}) = 56 \quad \rightarrow \quad M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$$

(Отметим, что в 2 г *водорода* и в 180 г *глюкозы* содержится одинаковое число молекул, равное числу Авогадро. Такое же число атомов содержится в 56 г *железа*.)

Зная молярную массу вещества M , можно рассчитать количество вещества (число молей) n в любой данной массе m этого вещества по формуле:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1.3.3)$$

Объединим формулы 1.3.2 и 1.3.3 и получим формулу для расчета числа молекул (атомов) N , которое содержится в данной массе m какого-либо вещества:

$$N = N_A \cdot \frac{m}{M} \quad (1.3.4)$$

Типовая задача № 3

Сколько молей составляют и сколько молекул содержат: а) 8 г кислорода O_2 , б) 180 мл воды H_2O ?

Решение

а) $m(O_2) = 8 \text{ г}$		$M_r(O_2) = 2A_r(O) = 2 \cdot 16 = 32$
$n(O_2) = ?$		$M(O_2) = 32 \text{ г/моль}$
$N(O_2) = ?$		

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{8 \text{ г}}{32 \text{ г}} = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(O_2) = N_A \cdot n(O_2) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,25 \text{ моль} = 1,505 \cdot 10^{23}$$

Ответ: 8 г кислорода составляют 0,25 моль и содержат $1,505 \cdot 10^{23}$ молекул;

б) $V(H_2O) = 180 \text{ мл} = 180 \text{ см}^3$		Плотность воды
$n(H_2O) = ?$		$\rho(H_2O) = 1 \text{ г/см}^3$
$N(H_2O) = ?$		

$$m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) = 180 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/см}^3 = 180 \text{ г}$$

$$M_r(H_2O) = 18; \quad M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{180 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}$$

$$N(H_2O) = N_A \cdot n(H_2O) =$$

$$= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 10 \text{ моль} = 6,02 \cdot 10^{24}$$

Ответ: 180 мл воды составляют 10 моль и содержат $6,02 \cdot 10^{24}$ молекул.

Типовая задача № 4

Определите массу: а) 0,25 моль серной кислоты H_2SO_4 ; б) 5 моль алюминия Al.

Решение

а) $M_r(H_2SO_4) = 98; \quad M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$

Из формулы 1.3.3 следует, что $m = n \cdot M$

$$M(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) =$$

$$= 0,25 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 24,5 \text{ г}$$

Ответ: масса 0,25 моль H_2SO_4 равна 24,5 г;

б) $A_r(Al) = 27; \quad M(Al) = 27 \text{ г/моль}$

$$m(Al) = n(Al) \cdot M(Al) = 5 \text{ моль} \cdot 27 \text{ г/моль} = 135 \text{ г}$$

Ответ: масса 5 моль Al равна 135 г.

Молярную массу можно выражать не только в г/моль, но и в других единицах, например, в кг/моль. Так, молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} = 0,018 \text{ кг/моль}$.

Зная формулу вещества, нетрудно указать **число молей атомов** каждого элемента, входящего в состав этого вещества. Например, 1 моль серной кислоты H_2SO_4 содержит 2 моль атомов водорода H (т. е. $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов), 1 моль атомов серы S (т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов) и 4 моль атомов кислорода O (т. е. $4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов).

Типовая задача № 5

Сколько молей атомов кислорода в 0,1 моль озона?

Решение

Формула озона — O_3 ; в 1 моле озона содержится 3 моля атомов кислорода, следовательно, в 0,1 моль озона число молей атомов кислорода равно:

$$n(\text{O}) = 3 \cdot n(\text{O}_3) = 3 \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,3 \text{ моль}$$

Типовая задача № 6

Сколько молей атомов азота в 2,5 моль нитрата аммония?

Решение

Формула нитрата аммония — NH_4NO_3 ; в 1 моле этого вещества содержится 2 моля атомов азота, следовательно, в 2,5 моль число молей атомов азота равно:

$$n(\text{N}) = 2 \cdot n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2 \cdot 2,5 \text{ моль} = 5 \text{ моль}$$

Типовая задача № 7

Сколько молей атомов углерода в 15 г уксусной кислоты CH_3COOH ?

Решение

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH}) / M(\text{CH}_3\text{COOH}) =$$

$$= 15 \text{ г} / 60 \text{ г/моль} = 0,25 \text{ моль}$$

В одной молекуле CH_3COOH содержится 2 атома углерода, поэтому число молей атомов углерода равно:

$$n(\text{C}) = 2 \cdot n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot 0,25 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}$$

Типовая задача № 8

Чему равно общее число атомов в 3 г этана?

Решение

$$M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = m(\text{C}_2\text{H}_6) / M(\text{C}_2\text{H}_6) = 3 \text{ г} / 30 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} \text{Число молекул этана } N(\text{C}_2\text{H}_6) &= N_A \cdot n(\text{C}_2\text{H}_6) = \\ &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,1 \text{ моль} = 6,02 \cdot 10^{22} \end{aligned}$$

В одной молекуле C_2H_6 содержится 8 атомов, поэтому общее число атомов равно:

$$N(\text{атомов}) = 8 \cdot N(\text{C}_2\text{H}_6) = 8 \cdot 6,02 \cdot 10^{22} = 48,16 \cdot 10^{22}$$

Молярная масса вещества — это масса $\approx 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул этого вещества. Поэтому поделив молярную массу вещества в г/моль на число Авогадро, получаем **абсолютную массу одной молекулы** этого вещества в граммах m_a :

$$m_a (\text{молекулы}) = \frac{M(\text{в-ва})}{N_A} \quad (1.3.5)$$

Типовая задача № 9

Чему равна абсолютная масса молекулы воды?

Решение

$$m_a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{N_A} = \frac{180 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Типовая задача № 10

Определите абсолютную массу атома углерода.

Решение

$$m_a(\text{C}) = \frac{M(\text{C})}{N_A} = \frac{12 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 2 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Вопросы, упражнения и задачи

1. Чему равна масса атомов серы в оксиде серы (IV) массой 24 г?
2. Во сколько раз число молекул в 10 г воды больше числа молекул в 10 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
3. Чему равна масса воды, содержащая $30,1 \cdot 10^{24}$ молекул H_2O ?
4. Чему равно общее число атомов всех элементов в одном моле азотной кислоты?
5. Даны равные массы следующих веществ:
 - а) H_2O и H_2S ;
 - б) H_3PO_3 и H_3PO_4 ;
 - в) H_2SO_4 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 - г) NH_4NO_3 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

В какой из этих пар число атомов водорода в одном и в другом веществе одинаково?

6. Какое максимальное количество воды можно налить в стакан объемом 250 мл?

1.3.2. Расчеты, связанные с понятиями «молярный объем газа» и «относительная плотность газа»

В газах, в отличие от жидкостей и твердых веществ, расстояния между молекулами значительно больше размеров самих молекул. Поэтому объем газов зависит не от размеров их молекул, а от расстояний между ними. При одинаковых условиях (температуре и давлении) эти расстояния для разных газов одинаковы, поэтому:

● *В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится равное число молекул.*

Этот вывод является формулировкой одного из основных законов химии — *закона Авогадро*.

Справедливо и обратное утверждение: равное число молекул различных газов при одинаковых условиях занимают равные объемы.

Именно этим объясняется тот факт, что 1 моль любого газа при нормальных условиях (температура 273 К, или 0 °С; давление 101325 Па, или 760 мм рт. ст., или 1 атм) занимает один и тот же объем, равный 22,4 л. Этот объем называется **молярным объемом газа**, обозначается V_M и выражается в л/моль:

$$V_M = 22,4 \text{ л/моль}$$

Связь между объемом газа при нормальных условиях (н. у.), его количеством (числом молей) и молярным объемом выражается уравнением

$$V = V_M \cdot n \quad (1.3.6)$$

Отсюда

$$n = V/V_M \quad (1.3.7)$$

Типовая задача № 11

Какой объем при н. у. занимают: а) 2 моль любого газа; б) 0,5 моль любого газа?

Решение

а) $V = V_M \cdot N = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 44,8 \text{ л}$

б) $V = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,5 \text{ моль} = 11,2 \text{ л}$

Типовая задача № 12

Какое количество любого газа занимает при н. у. объем 1 л?

Решение

$$n(\text{газа}) = V(\text{газа}) / V_M = 1 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} \approx 0,045 \text{ моль}$$

Из уравнений (1.3.1) и (1.3.6) следует, что

$$V(\text{газа}) = \frac{V_M \cdot N(\text{газа})}{N_A} \quad (1.3.8)$$

Отсюда

$$N(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа}) \cdot N_A}{V_M} \quad (1.3.9)$$

Объединив уравнения (1.3.3) и (1.3.6), получаем:

$$V(\text{газа}) = \frac{V_M \cdot m(\text{газа})}{M(\text{газа})} \quad (1.3.10)$$

Откуда

$$m(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа}) \cdot M(\text{газа})}{V_M} \quad (1.3.11)$$

Уравнения (1.3.8—1.3.11) показывают взаимосвязь между массой, объемом и числом молекул газа.

Типовая задача № 13

Какой объем при н. у. занимает 1 миллиард молекул любого газа?

Решение

$$V(\text{газа}) = \frac{V_M \cdot N(\text{газа})}{N_A} = \frac{22,4 \text{ л/моль} \cdot 10^9}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 3,72 \cdot 10^{-14} \text{ л}$$

Типовая задача № 14

Сколько молекул содержится в 1 л любого газа при нормальных условиях?

Решение

$$N(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа}) \cdot N_A}{V_M} = \frac{1 \text{ л} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 2,69 \cdot 10^{20}$$

Типовая задача № 15

Какой объем при н. у. занимают 10 г водорода H_2 и 10 г аргона Ar?

Решение

$$V(H_2) = \frac{V_M \cdot m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{22,4 \text{ л/моль} \cdot 10 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 112 \text{ л}$$

$$V(Ar) = \frac{V_M \cdot m(Ar)}{M(Ar)} = \frac{22,4 \text{ л/моль} \cdot 10 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 5,6 \text{ л}$$

Типовая задача № 16

Даны 1 л водорода H_2 и 1 л кислорода O_2 при н. у. Чему равны их массы?

Решение

$$m(H_2) = \frac{V(H_2) \cdot M(H_2)}{V_M} = \frac{1 \text{ л} \cdot 2 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 0,09 \text{ г}$$

$$m(O_2) = \frac{V(O_2) \cdot M(O_2)}{V_M} = \frac{1 \text{ л} \cdot 32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 1,43 \text{ г}$$

Типовая задача № 17

Чему равно число атомов водорода в 5,6 л (при н. у.) этана C_2H_6 ?

Решение

Число молекул этана в данном объеме равно:

$$N(C_2H_6) = \frac{V(C_2H_6) \cdot N_A}{V_M} = \frac{5,6 \text{ л} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 1,5 \cdot 10^{23}$$

Число атомов водорода в одной молекуле C_2H_6 равно 6, поэтому число атомов водорода в данном объеме этана составляет:

$$N(H) = 6 \cdot N(C_2H_6) \approx 6 \cdot 1,5 \cdot 10^{23} \approx 9 \cdot 10^{23}$$

Иногда в условиях задач объем газа дается не при нормальных, а при каких-то других условиях. В этом случае, как обычно говорят, нужно **привести объем к нормальным условиям**. Для этого проще всего воспользоваться **объединенным газовым законом**, который математически выражается так:

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P \times V}{T}, \quad (1.3.12)$$

где V_0 — объем газа при н. у., т. е. при нормальной температуре $T_0 = 273 \text{ К}$ и при нормальном давлении $P_0 = 101325 \text{ Па}$ (или 760 мм рт. ст., или 1 атм.); V — объем газа при данной температуре T и данном давлении P . Из уравнения (1.3.12) следует, что объем газа при н. у. равен:

$$V_0 = \frac{P \times V \times T_0}{P_0 \times T} \quad (1.3.13)$$

Типовая задача № 18

Дан 1 м^3 азота при температуре 20°C и давлении 3 атм. Какова масса этого объема азота?

Решение

Приведем данный объем азота к нормальным условиям, используя уравнение (1.3.13). Для этого, прежде всего, необходимо перевести температуру из шкалы Цельсия в шкалу Кельвина:

$$T = t^\circ \text{C} + 273 = 20 + 273 = 293$$

$$V_0(\text{N}_2) = \frac{3 \text{ атм.} \times 1 \text{ м}^3 \times 273 \text{ К}}{1 \text{ атм.} \times 293 \text{ К}} \approx 2,8 \text{ м}^3 = 2800 \text{ л}$$

Рассчитав объем газа при н. у., уже известным нам способом определяем массу газа:

$$\begin{aligned} m(\text{N}_2) &= M(\text{N}_2) \times n(\text{N}_2) = M(\text{N}_2) \times V_0(\text{N}_2) / V_M = \\ &= 28 \text{ г/моль} \times 2800 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 3500 \text{ г} = 3,5 \text{ кг} \end{aligned}$$

Плотность вещества ρ равна отношению массы вещества m к его объему V :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.3.14)$$

Плотность любого газа может быть выражена как отношение его молярной массы к молярному объему:

$$\rho(\text{газа}) = \frac{M(\text{газа})}{V_M} \quad (1.3.15)$$

Относительная плотность одного газа по другому, например, газа X по газу Y обозначается как $D_Y(X)$ и равна

$$D_Y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{M(X) \cdot V_M}{V_M \cdot M(Y)} = \frac{M(X)}{M(Y)}$$

Таким образом, относительная плотность газа X по газу Y равна отношению их молярных или молекулярных масс:

$$D_y(X) = \frac{M(X)}{M(Y)} = \frac{M_r(X)}{M_r(Y)} \quad (1.3.16)$$

Чаще всего определяют относительную плотность **по водороду** как самому легкому из всех газов или **по воздуху** как самому распространенному газу (вернее смеси газов):

$$D_{H_2}(X) = \frac{M(X)}{M(H_2)} = \frac{M(X)}{2} \quad (1.3.17)$$

$$D_{\text{возд.}}(X) = \frac{M(X)}{M_{\text{ср.}}(\text{возд.})} = \frac{M(X)}{29} \quad (1.3.18)$$

Определив относительную плотность неизвестного газа X по известному газу Y , можно рассчитать молярную (молекулярную массу) неизвестного газа:

$$M_r(X) = M_r(Y) \cdot D_Y(X) \quad (1.3.19)$$

$$M(X) = M(Y) \cdot D_Y(X) \quad (1.3.20)$$

Например, связь между молярной массой газа и его плотностями по водороду и по воздуху выражается формулами:

$$M(X) = 2 \cdot D_{H_2}(X) \quad (1.3.21)$$

$$M(X) = 29 \cdot D_{\text{возд.}}(X) \quad (1.3.22)$$

Типовая задача № 19

Чему равна относительная плотность углекислого газа CO_2 по а) водороду; б) воздуху; в) сернистому газу SO_2 ?

Решение

$$D_{H_2}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(H_2)} = \frac{44}{2} = 22$$

$$D_{\text{возд.}}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(\text{возд.})} = \frac{44}{29} \approx 1,5$$

$$D_{SO_2}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(SO_2)} = \frac{44}{64} \approx 0,69$$

Вопросы, упражнения и задачи

1. Имеются равные массы следующих газов: кислород O_2 , водород H_2 , метан CH_4 . Чему равно отношение объемов этих газов при одинаковых условиях?
2. Даны: а) 2 моль азота N_2 ; б) 132 г углекислого газа CO_2 ; в) 44,8 л водорода H_2 (н. у.); г) 18 мл жидкой воды H_2O . В какой из указанных порций вещества содержится наибольшее число молекул?
3. 1 г некоторого газа занимает при н. у. объем 1,32 л. Чему равна относительная молекулярная масса этого газа?
4. Какой из следующих газов пригоден для заполнения воздушных шаров: а) углекислый газ CO_2 ; б) аргон; в) гелий; г) кислород?
5. В стальном баллоне емкостью 12 л находится при 0 °С кислород под давлением 15,2 МПа. Какой объем займет это количество кислорода при нормальных условиях?
6. Чему равно число атомов водорода в 5,6 л газа бутана C_4H_{10} (н. у.)?
7. В каком объеме воздуха (при н. у.) содержится 1 моль кислорода?

1.3.3. Расчеты, связанные с понятиями «массовая доля» и «объемная доля»

В химии проводят ряд расчетов, связанных с понятием «массовая доля».

1. Массовая доля химического элемента в сложном веществе

$$\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot x}{M_r(\text{в-ва})} \quad (1.3.23)$$

или

$$\omega(X) = \frac{M(X) \cdot n}{M(\text{в-ва})}, \quad (1.3.24)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля элемента X ;
 $A_r(X)$ — относительная атомная масса элемента X ;
 x — число атомов элемента X в молекуле вещества;

$M_r(\text{в-ва})$ — относительная молекулярная масса вещества;

$M(X)$ — молярная масса атомов элемента X ;

n — число молей атомов элемента X в моле вещества;

$M(\text{в-ва})$ — молярная масса вещества.

Типовая задача № 20

Чему равны массовые доли элементов в глюкозе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Решение

$$\omega(\text{C}) = \frac{A_r(\text{C}) \cdot 6}{M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{12 \cdot 6}{180} = 0,400$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{A_r(\text{H}) \cdot 12}{M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{1 \cdot 12}{180} \approx 0,067$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot 6}{M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{16 \cdot 6}{180} \approx 0,533$$

Массовые доли часто выражают также и в процентах, для этого значения массовых долей умножают на 100. В данном случае

$$\omega(\text{C}) = 40,0\%; \quad \omega(\text{H}) = 6,7\%; \quad \omega(\text{O}) = 53,3\%$$

Очевидно, что сумма массовых долей всех элементов в данном веществе равна 1 или 100%.

Типовая задача № 21

Молекула вещества содержит два атома железа. Чему равна относительная молекулярная масса этого вещества, если массовая доля железа в нем составляет 28%?

Решение

Из формулы (1.3.23) получаем:

$$M_r(\text{в-ва}) = \frac{A_r(X) \cdot x}{\omega(X)}$$

В нашем случае

$$M_r(\text{в-ва}) = \frac{A_r(\text{Fe}) \cdot 2}{\omega(\text{Fe})} = \frac{56 \cdot 2}{0,28} = 400$$

Типовая задача № 22

Состав вещества соответствует общей формуле $\text{Э}_2\text{O}_7$, где Э — неизвестный элемент. Массовая доля кислорода в веществе 50,45%. Установите неизвестный элемент и формулу вещества.

Решение

Находим молекулярную массу вещества:

$$M_r(\text{в-ва}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot 7}{\omega(\text{O})} = \frac{16 \cdot 7}{0,5045} \approx 222.$$

Поскольку $M_r(\text{в-ва}) = 2 \cdot A_r(\text{Э}) + 7 \cdot A_r(\text{O})$,

$$\text{то } A_r(\text{Э}) = \frac{M_r(\text{в-ва}) - 7 \cdot A_r(\text{O})}{2} = \frac{222 - 112}{2} \approx 55.$$

Элемент с такой атомной массой — марганец Mn.

Следовательно, формула вещества: Mn_2O_7 .

2. Массовая доля вещества в смеси веществ

В природе, как правило, встречаются не индивидуальные вещества, а *смеси веществ*. В практической деятельности мы также обычно используем смеси веществ. Любая смесь состоит из двух или большего числа веществ, которые называются *компонентами смеси*. Состав смесей, т. е. отношение между массами компонентов, может варьироваться в широких пределах и количественно характеризуется массовыми долями компонентов в данной смеси:

$$\omega(\text{комп.}) = \frac{m(\text{комп.})}{m(\text{смеси})} \quad (1.3.25)$$

где $\omega(\text{комп.})$ — массовая доля компонента,

$m(\text{комп.})$ — масса компонента,

$m(\text{смеси})$ — масса смеси.

Типовая задача № 23

Смешали 1 кг песка SiO_2 и 3 кг мела CaCO_3 . Какова массовая доля песка в полученной смеси?

Решение

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m(\text{смеси})}$$

Масса смеси равна сумме масс компонентов:

$$m(\text{смеси}) = m(\text{SiO}_2) + m(\text{CaCO}_3) = 1 \text{ кг} + 3 \text{ кг} = 4 \text{ кг}$$

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{1 \text{ кг}}{4 \text{ кг}} = 0,25 \text{ (25\%)}$$

Типовая задача № 24

20 г сахара смешали с глюкозой. Массовая доля глюкозы в смеси оказалась равной 30%. Чему равна масса смеси?

Решение

Массовая доля сахара в смеси равна:

$$\omega(\text{сахара}) = 100\% - \omega(\text{глюкозы}) = 100 - 30 = 70\% \quad (0,7)$$

Масса смеси равна:

$$m(\text{смеси}) = \frac{m(\text{сахара})}{\omega(\text{сахара})} = \frac{20}{0,7} \approx 28,6 \text{ г.}$$

3. Массовая доля примесей в технических продуктах или природных материалах

Для проведения химических реакций во многих случаях используют не абсолютно чистые вещества, а так называемые **технические продукты** или **природные материалы** (сырье). Кроме **основного компонента** в них присутствует большее или меньшее количество **примесей**. Обычно предполагается, а иногда и специально указывается в условиях задач, что примеси ведут себя инертно по отношению к тем реагентам, с которыми взаимодействует основной компонент (или, во всяком случае, при их взаимодействии с данным реагентом не получаются продукты, образуемые основным компонентом).

Массовая доля основного компонента или массовая доля примесей указывается в условии задачи или определяется по имеющимся в условии данным.

$$\omega(\text{примесей}) = \frac{m(\text{примесей})}{m(\text{техн. прод.})} \quad (1.3.26)$$

$$\omega(\text{осн.компон.}) = \frac{m(\text{осн. компонент.})}{m(\text{техн. прод.})} \quad (1.3.27)$$

Типовая задача № 25

Массовая доля примесей в техническом меле составляет 3,5%. Чему равна масса карбоната кальция в 1 кг технического мела?

Решение

Карбонат кальция CaCO_3 — основной компонент технического мела.

$$\omega(\text{CaCO}_3) = 100\% - \omega(\text{примесей}) = 100\% - 3,5\% = 96,5\%$$

Из уравнения (1.3.27) следует, что

$$m(\text{CaCO}_3) = m(\text{техн. мела}) \cdot \omega(\text{CaCO}_3) = 1000 \text{ г} \cdot 0,965 = 965 \text{ г}$$

Типовая задача № 26

В какой массе золота 583 пробы содержится 5 г Au?

Решение

Проба благородного металла показывает число массовых частей этого металла в 1000 частях сплава. Следовательно, массовая доля Au равна:

$$\omega(\text{Au}) = \frac{583}{1000} = 0,583$$

Из уравнения (1.3.27) следует, что масса золота 583 пробы (Au—583), содержащего 5 г Au, равна:

$$m(\text{Au-583}) = \frac{m(\text{Au})}{\omega(\text{Au})} \approx 8,58 \text{ г}$$

В химии используются также такие понятия, как «массовая доля выхода продукта реакции», «массовая доля растворенного вещества», которые будут рассмотрены в следующих параграфах.

Объемная доля газа в смеси газов

Когда речь идет о смесях газов, широко используется понятие «**объемная доля данного газа в смеси газов**».

Объемная доля газа X обозначается символом $\varphi(X)$ и равна отношению объема этого газа $V(X)$ к объему смеси газов $V(\text{смеси})$:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(\text{смеси})} \quad (1.3.28)$$

Типовая задача № 27

Смешали равные массы водорода и кислорода. Чему равны объемные доли газов в полученной смеси?

Решение

Пусть $m(\text{H}_2) = m(\text{O}_2) = x$,

$$\text{Тогда: } V(\text{H}_2) = \frac{x \cdot V_M}{M(\text{H}_2)} = \frac{x \cdot V_M}{2}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{x \cdot V_M}{M(\text{O}_2)} = \frac{x \cdot V_M}{32}$$

$$V(\text{смеси}) = V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2) = \frac{x \cdot V_M}{2} + \frac{x \cdot V_M}{32} = \frac{34 \cdot x \cdot V_M}{2 \cdot 32}$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{смеси})}$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{x \cdot V_M \cdot 2 \cdot 32}{2 \cdot 34 \cdot x \cdot V_M} = \frac{32}{34} \approx 0,94 \text{ (94\%)}$$

$$\varphi(\text{O}_2) = 100\% - \varphi(\text{H}_2) = 100\% - 94\% = 6\%$$

Объемы газов, измеренные при одинаковых условиях, пропорциональны их количествам:

$$\frac{V(X)}{V(Y)} = \frac{n(X)}{n(Y)},$$

где X и Y — различные газы.

Поэтому объемную долю газа в смеси можно выразить также через число молей:

$$\varphi(X) = \frac{n(X)}{n_{\text{общ.}}(\text{смеси})}, \quad (1.3.29)$$

где $n_{\text{общ.}}(\text{смеси})$ — суммарное число молей газов в смеси.

Суммарное число молей газов в смеси можно рассчитать, зная общий объем смеси:

$$n_{\text{общ.}}(\text{смеси}) = \frac{V(\text{смеси})}{V_M} \quad (1.3.30)$$

Типовая задача № 28

Газовая смесь, состоящая из азота и водорода, занимает при н. у. объем 8,96 л. Каково суммарное число молей газов в этой смеси?

Решение

$$n_{\text{общ.}} = n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2) = \frac{8,96 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

Газовые смеси часто характеризуют с помощью **средней молярной массы** $M_{\text{ср.}}$. Для смеси, состоящей из газа А и газа В, средняя молярная масса:

$$M_{\text{ср.}} = M(\text{A}) \cdot \varphi(\text{A}) + M(\text{B}) \cdot \varphi(\text{B}) \quad (1.3.31)$$

Например, средняя молярная масса воздуха, который обычно считается двухкомпонентной смесью с объемной долей кислорода 0,21 (21%) и объемной долей азота 0,79 (79%), равна:

$$\begin{aligned} M_{\text{ср.}}(\text{возд}) &= M(\text{O}_2) \cdot 0,21 + M(\text{N}_2) \cdot 0,79 = \\ &= 32 \cdot 0,21 + 28 \cdot 0,79 \approx 29 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Для многокомпонентной смеси, состоящей из газов 1, 2, 3, ... n ,

$$M_{\text{ср.}} = M(1) \cdot \varphi(1) + M(2) \cdot \varphi(2) + \dots + M(n) \cdot \varphi(n) \quad (1.3.32)$$

Если в условии задачи указывается относительная плотность газовой смеси по какому-либо газу X , то средняя молярная масса смеси рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{ср.}}(\text{смеси}) = D_X(\text{смеси}) \cdot M(X) \quad (1.3.33)$$

Типовая задача № 29

Плотность смеси озона и кислорода по водороду равна 18. Найдите объемные доли компонентов в смеси.

Решение

Рассчитаем среднюю молярную массу смеси:

$$M_{\text{ср.}} = D_{\text{H}_2}(\text{смеси}) \cdot M(\text{H}_2) = 18 \cdot 2 = 36 \text{ г/моль} \quad (\text{а})$$

Пусть объемная доля озона в смеси $\varphi(\text{O}_3) = x$, тогда объемная доля кислорода $\varphi(\text{O}_2) = 1 - x$.

Согласно уравнению (1.3.31),

$$M_{\text{ср.}} = M(\text{O}_3) \cdot x + M(\text{O}_2) \cdot (1 - x) = 48x + 32(1 - x) \quad (\text{б})$$

Приравняем правые части равенств (а) и (б):

$$48x + 32(1 - x) = 36,$$

откуда $x = 0,25$.

Таким образом, в данной смеси

$\varphi(\text{O}_3) = 0,25$ (25%), $\varphi(\text{O}_2) = 0,75$ (75%).

Вопросы, упражнения и задачи

1. Какова формула оксида серы, в котором массовые доли кислорода и серы одинаковы?
2. Чему равна молярная масса вещества, в котором массовая доля фосфора составляет 20%? Фосфатом какого двухвалентного металла является это вещество?
3. Массовые доли белков, жиров и углеводов в сметане равны соответственно 2,5; 20 и 3%. Сколько граммов этих веществ содержится в 200 г сметаны?
4. Смесь песка и поваренной соли массой 0,15 кг поместили в воронку с бумажным фильтром и многократно промыли водой. После этого вещество, оставшееся на фильтре, высушили и взвесили. Его масса оказалась равной 4,5 г. Каковы массовые доли компонентов в исходной смеси?
5. Объемная доля углекислого газа CO_2 в атмосфере составляет 0,03%. Какова масса CO_2 в 1 л атмосферного воздуха при нормальных условиях?

1.3.4. Расчеты, связанные с выводом простейших и молекулярных формул веществ

Рассмотренные в предыдущем разделе массовые доли химических элементов в сложных веществах позволяют характеризовать количественный состав вещества. Однако количественный состав вещества в целом и количественный состав одной отдельно взятой молекулы — не одно и то же. Поясним это на примере.

Формула молекулы формальдегида $\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ может

быть записана как CH_2O , формула молекулы глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Сравнение этих двух формул показывает, что в обеих молекулах соотношение числа атомов углерода, водорода и кислорода одинаково и равно соответственно 1 : 2 : 1. Очевидно, что массовые доли элементов в этих веществах одинаковы, т. е. эти вещества — формальдегид и глюкоза — имеют одинаковый количественный элементный состав. При этом количественный состав **молекулы** глюкозы отличается от количественного состава **молекулы** формальдегида тем, что первая содержит в 6 раз больше атомов каждого элемента, чем вторая.

Формулы, которые показывают простейшие целочисленные соотношения чисел атомов разных элементов в том или ином веществе, называются **простейшими**, или **эмпирическими формулами**.

И для формальдегида, и для глюкозы простейшей формулой является CH_2O .

Формулы, показывающие действительное число атомов в молекуле вещества, называются **молекулярными**, или **истинными формулами**.

Понятно, что для формальдегида простейшая и молекулярная формулы совпадают. Чтобы перейти от простейшей к молекулярной формуле глюкозы, нужно индексы в простейшей формуле умножить на 6.

Зная массовые доли элементов в данном веществе, можно установить только его простейшую формулу. Методика установления простейших формул по массовым долям элементов показана в следующих типовых задачах.

Типовая задача № 30

В некотором углеводороде массовая доля углерода равна приблизительно 85,7%. Какова простейшая формула этого углеводорода?

Решение

Пусть формула углеводорода C_xH_y .

$$\omega(\text{C}) = 85,7\%; \quad \omega(\text{H}) = 100\% - 85,7\% = 14,3\%.$$

При делении массовых долей на молярные массы атомов получаем число молей атомов каждого элемента в 100 г вещества:

$$n(\text{C}) = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})}; \quad n(\text{H}) = \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})}$$

Очевидно, что отношение индексов x и y равно отношению числа молей атомов:

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})}$$

$$x : y = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$$

Следовательно, простейшая формула вещества: $\boxed{\text{CH}_2}$

(При умножении индексов в этой формуле на 2, 3, 4 и т. д. можно получить молекулярные формулы реально существующих углеводородов: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 и др.).

Типовая задача № 31

Какова простейшая формула вещества, в котором массовые доли серы, железа и кислорода равны соответственно 24, 28 и 48%?

Решение

Пусть формула вещества $S_xFe_yO_z$

$$x : y : z = \frac{\omega(S)}{M(S)} : \frac{\omega(Fe)}{M(Fe)} : \frac{\omega(O)}{M(O)}$$

$$x : y : z = \frac{24}{32} : \frac{28}{56} : \frac{48}{16} = 0,75 : 0,5 : 3$$

Если умножить правую часть на «4», то получим соотношение наименьших **целых** чисел:

$$x : y : z = 3 : 2 : 12$$

Простейшая формула: $S_3Fe_2O_{12}$.

Нетрудно догадаться, что это сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$.

Что же еще, кроме массовых долей элементов, необходимо знать для установления молекулярной (истинной) формулы вещества? Нужно знать его молекулярную массу! В химии существуют различные экспериментальные способы определения молекулярных масс веществ. Что касается задач, в которых требуется установить молекулярные формулы, то в их условиях молекулярная масса либо просто указывается, либо приводятся данные, позволяющие рассчитать ее.

Типовая задача № 32

Массовые доли углерода, водорода и кислорода в некотором веществе равны соответственно 40,00, 6,67 и 53,33%. Плотность паров этого вещества по водороду равна 30. Установите молекулярную формулу вещества.

Решение

Массы элементов в 100 г вещества равны: $m(C) = 40,00$ г; $m(H) = 6,67$ г, $m(O) = 53,33$ г. Числа молей атомов данных элементов относятся друг к другу как:

$$n(C) : n(H) : n(O) = \frac{40}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 3,33 : 6,67 : 3,33$$

Для того чтобы получить простейшее целочисленное отношение, разделим полученные числа на меньшее из них:

$$n(C) : n(H) : n(O) = \frac{3,33}{3,33} : \frac{6,67}{3,33} : \frac{3,33}{3,33} = 1 : 2 : 1$$

Следовательно, простейшая формула вещества:



Зная плотность паров вещества по водороду, рассчитаем молекулярную массу вещества:

$$M_r(\text{в-ва}) = 2 \cdot D_{\text{H}_2}(\text{в-ва}) = 2 \cdot 30 = 60$$

Молекулярная масса, вычисленная для простейшей формулы, $M(\text{CH}_2\text{O}) = 12 + 2 + 16 = 30$, что в 2 раза меньше, чем истинная молекулярная масса вещества. Поэтому индексы в простейшей формуле нужно удвоить:



Типовая задача № 33

Соединение содержит водород (массовая доля 6,33%), углерод (15,19%), кислород (60,76%) и еще один элемент, число атомов которого в молекуле равно числу атомов углерода. Определите формулу соединения. К какому классу оно относится? (Молекулярная масса соединения 79.)

Решение

Обозначим неизвестный элемент буквой «Э», тогда формулу соединения можно представить как $\text{H}_a\text{C}_b\text{O}_c\text{Э}_d$, где a, b, c, d — индексы. Понятно, что массовая доля элемента Э равна:

$$\begin{aligned}\omega(\text{Э}) &= 100 - [\omega(\text{H}) + \omega(\text{C}) + \omega(\text{O})] = \\ &= 100 - (6,33 + 15,19 + 60,76) = 17,72\%\end{aligned}$$

Число молей атомов углерода в 100 г данного соединения составляет:

$$n(\text{C}) = \frac{100 \text{ г} \cdot \omega(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{100 \text{ г} \cdot 0,1519}{12 \text{ г/моль}} = 1,266 \text{ моль}$$

Поскольку по условию задачи число атомов углерода и число атомов элемента Э в молекуле одинаковы, то и числа молей атомов этих элементов в 100 г соединения тоже равны:

$$n(\text{Э}) = n(\text{C}) = 1,266 \text{ моль}$$

Следовательно, моль атомов этого элемента имеет массу

$$M(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{n(\text{Э})} = \frac{100 \text{ г} \cdot \omega(\text{Э})}{1,266 \text{ моль}} = \frac{100 \text{ г} \cdot 0,1772}{1,266 \text{ моль}} = 14 \text{ г/моль}$$

Поскольку молярная масса атомов численно равна относительной атомной массе, очевидно, что элемент Э — это азот N. Далее задача решается обычным путем:

$$\begin{aligned}
 a : b : c : d &= n(\text{H}) : n(\text{C}) : n(\text{O}) : n(\text{N}) = \\
 &= \frac{6,33}{1} : \frac{15,19}{12} : \frac{60,76}{16} : \frac{17,72}{14} = \\
 &= 6,33 : 1,266 : 3,7975 : 1,266 = 5 : 1 : 3 : 1
 \end{aligned}$$

Формула соединения: $\text{H}_5\text{CO}_3\text{N}$ (это и простейшая, и молекулярная формула, так как ей соответствует указанная в условии молекулярная масса).

Анализ этой брутто-формулы приводит к выводу, что единственно возможным веществом, которое ей соответствует, является кислая соль — гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 .

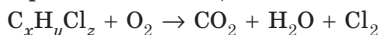
В некоторых задачах по выводу формул горючих веществ (чаще всего органических) вместо массовых долей элементов приводятся данные о массах (количествах, объемах) продуктов сгорания. На основании этих данных достаточно просто рассчитываются массовые доли элементов или числа молей атомов в сгоревшем веществе.

Типовая задача № 34

Вещество состоит из углерода, водорода и хлора. При сжигании 0,956 г его получено 0,352 г углекислого газа и 0,0720 г воды. Молекулярная масса вещества 119,5. Найти его формулу.

Решение

Пусть вещество имеет формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$. Для того чтобы были понятны дальнейшие рассуждения, запишем схему реакции сгорания этого вещества:



Из этой схемы видно, что все атомы углерода из $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ переходят в CO_2 , а все атомы водорода — в молекулы воды H_2O .

Зная массы CO_2 и H_2O , рассчитаем количества этих веществ:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{0,352 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,008 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,0720 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,004 \text{ моль}$$

В молекуле CO_2 один атом углерода, а в молекуле H_2O два атома водорода, поэтому число молей атомов С и Н в CO_2 и H_2O , а следовательно, и в исходном веществе равны:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,008 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,004 = 0,008 \text{ моль}$$

Тогда массы элементов углерода и водорода в исходном веществе

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,008 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 0,096 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,008 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,008 \text{ г}$$

Суммарная масса углерода и водорода

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 0,096 + 0,008 = 0,104 \text{ г}$$

Очевидно, что масса хлора в навеске вещества

$$m(\text{Cl}) = m(\text{в-ва}) - 0,104 = 0,956 - 0,104 = 0,852 \text{ г}$$

Число молей атомов хлора

$$n(\text{Cl}) = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} = \frac{0,852 \text{ г}}{35,5 \text{ г/моль}} = 0,024 \text{ моль}$$

Простейшее целочисленное отношение чисел молей атомов в данном веществе равно:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{Cl}) = 0,008 : 0,008 : 0,024 = 1 : 1 : 3$$

Следовательно, простейшая формула вещества:



Молекулярная масса, соответствующая простейшей формуле, $M_r(\text{CHCl}_3) = 12 + 1 + 3 \cdot 35,5 = 119,5$, что совпадает с приведенной в условии молекулярной массой вещества. Таким образом, молекулярная и простейшая формулы идентичны.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Молекулярная масса некоторого вещества равна 93. Массовые доли углерода, кислорода и водорода в этом веществе равны соответственно 38,7; 51,6 и 9,7%. Каковы молекулярная и простейшая формулы этого вещества?
2. Вещество имеет в своем составе 28,19% азота, 8,05% водорода, 42,95% кислорода и 20,81% фосфора и относится к классу нормальных солей. Какова формула вещества?
3. При сжигании органического вещества массой 9 г образовалось 17,6 г CO_2 , 12,6 г H_2O и 2,8 г N_2 . Относительная плотность вещества по водороду равна 22,5. Какова молекулярная формула вещества?
4. Некоторый элемент проявляет в оксиде степень окисления +4. Массовая доля этого элемента в оксиде составляет 71,17%. Какова формула оксида?
5. Какова формула оксида железа, в котором массовая доля железа в 2,333 раза больше массовой доли кислорода?

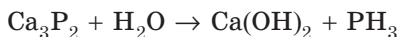
1.3.5. Расчеты по химическим уравнениям

В основе расчетов по химическим уравнениям лежит **закон сохранения массы** (Ломоносов–Лавуазье), согласно которому:

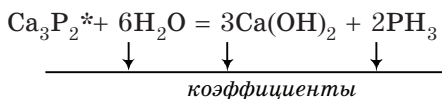
● *Общая масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе всех продуктов реакции.*

Равенство этих масс обусловлено тем, что **все** атомы, из которых состояли реагенты, переходят в продукты реакции; «лишних» атомов в результате разрушения исходных веществ и образования новых веществ не оказывается.

Равенства чисел атомов каждого элемента мы и добиваемся, находя коэффициенты, превращающие **схему реакции в уравнение реакции**, например:



Это схема реакции; числа атомов каждого элемента в левой и правой частях не одинаковы.



Это уравнение реакции; числа атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаковы.

Коэффициенты в уравнении реакции показывают наименьшее число молекул (структурных единиц) вещества, вступающих в химическую реакцию и образующихся в результате нее. Поскольку число молекул пропорционально числу молей, то **мольные соотношения участвующих в реакции веществ равны отношениям соответствующих коэффициентов.**

Для приведенной выше реакции:

$$n(\text{Ca}_3\text{P}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n[\text{Ca}(\text{OH})_2] : n(\text{PH}_3) = 1 : 6 : 3 : 2$$

Очевидно, что, зная число молей одного из участвующих в реакции веществ (реагента или продукта) и состав

* Перед формулой Ca_3P_2 стоит коэффициент «1», который обычно не записывается.

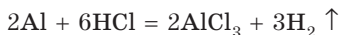
вив уравнение данной реакции, легко рассчитать количество (число молей) любого другого вещества. Поэтому именно в молях удобнее всего производить различные расчеты по уравнениям реакций. Особенно целесообразен такой подход при решении задач, связанных с многостадийным превращением веществ. Рассмотрим это на примерах.

Типовая задача № 35

Алюминий массой 13,5 г растворили в избытке соляной кислоты. Какой объем водорода (при н. у.) выделяется при этом? Какую массу хлорида алюминия можно извлечь из полученного раствора?

Решение

Уравнение реакции между алюминием и соляной кислотой:



Данная в условии задачи масса алюминия соответствует следующему его количеству:

$$n(\text{Al}) = m(\text{Al}) / M(\text{Al}) = 13,5 \text{ г} / 27 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции,

$$n(\text{Al}) : n(\text{H}_2) = 2 : 3,$$

$$\text{откуда } n(\text{H}_2) = 3/2 \cdot n(\text{Al}) = 3/2 \cdot 0,5 \text{ моль} = 0,75 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_M = 0,75 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 16,8 \text{ л}$$

Коэффициенты перед формулами Al и AlCl₃ одинаковы, поэтому

$$n(\text{AlCl}_3) = n(\text{Al}) = 0,75 \text{ моль}$$

Масса хлорида алюминия равна:

$$m(\text{AlCl}_3) = n(\text{AlCl}_3) \cdot M(\text{AlCl}_3) = 0,75 \text{ моль} \cdot 133,5 \text{ г/моль} \approx 100,1 \text{ г}$$

Типовая задача № 36

Сероводород сожгли в избытке кислорода. Весь полученный сернистый газ окислили кислородом до оксида серы (VI), который растворили в воде. Минимальная масса гидроксида натрия, необходимая для полной нейтрализации полученного раствора, равна 10,0 г. Какой объем сероводорода (н. у.) был взят для сжигания?

Решение

Составим уравнения реакций, о которых идет речь в условии задачи:



Рассчитаем количество NaOH, потребовавшееся для реакции (г):

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = 10 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} = 0,25 \text{ моль}$$

Согласно уравнению (г),

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} \cdot 0,25 = 0,125 \text{ моль}$$

Согласно уравнениям (а, б, в):

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_3)$$

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

$$n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{S}),$$

то есть $n(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,125 \text{ моль}$

$$V(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) \cdot V_M = 0,125 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 2,8 \text{ л}$$

Весьма часто при проведении химической реакции получается меньшее количество продукта, чем теоретически рассчитанное по уравнению реакции. Причины этого могут быть различны. Во-первых, многие реакции являются обратимыми. В этих реакциях не происходит полного превращения исходных веществ в продукты реакции, а устанавливается химическое равновесие, при котором в тех или иных соотношениях в реакционной системе присутствуют и исходные вещества, и продукты реакции. Во-вторых, при проведении реакций неизбежно некоторое количество веществ теряется на стенках сосудов, на поверхности мешалок, уменьшается в результате испарения и т. д.

Поэтому в некоторых задачах либо указывается так называемый выход продукта реакции (иногда используется термин «массовая доля выхода»), либо этот выход требуется рассчитать.

Выход продукта реакции обычно выражается греческой буквой η (эта) и может быть рассчитан по формулам:

$$\eta(X) = \frac{m_{\text{пр.}}(X)}{m_{\text{теор.}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{m_{\text{пр.}}(X)}{m_{\text{теор.}}(X)} \cdot 100\% \quad (1.3.34)$$

$$\eta(X) = \frac{n_{\text{пр.}}(X)}{n_{\text{теор.}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{n_{\text{пр.}}(X)}{n_{\text{теор.}}(X)} \cdot 100\%, \quad (1.3.35)$$

где $m_{\text{пр.}}(X)$ и $n_{\text{пр.}}(X)$ — практически полученные масса и количество вещества X ; $m_{\text{теор.}}(X)$ и $n_{\text{теор.}}(X)$ — теоретически рассчитанные по уравнению реакции масса и количество вещества X .

В случае газообразных продуктов их выход может быть рассчитан по объемам:

$$\eta(X) = \frac{V_{\text{пр.}}(X)}{V_{\text{теор.}}(X)} \quad \text{или} \quad \eta(X) = \frac{V_{\text{пр.}}(X)}{V_{\text{теор.}}(X)} \cdot 100\%, \quad (1.3.36)$$

где $V_{\text{пр.}}(X)$ и $V_{\text{теор.}}(X)$ — практически полученный и теоретически рассчитанный объемы газообразного вещества X , измеренные при одинаковых условиях.

Если в условии задачи указано, что реакция протекает **количественно** (или с **количественным выходом**), это означает, что выход всех продуктов в данной реакции равен 100% (или 1), т. е. практически получаемые масса, количество или объем каждого вещества равны теоретически рассчитанным.

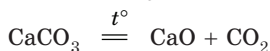
Отсутствие указаний о выходе продукта реакции в условии задачи также предполагает, что реакции протекают со 100%-ным выходом.

Типовая задача № 37

Из 1 кг известняка, не содержащего примесей, получено 0,435 кг негашеной извести. Рассчитайте выход продукта реакции.

Решение

Негашеная известь CaO получается при термическом разложении известняка CaCO_3 :



Из этого уравнения следует, что

$$\begin{aligned} n(\text{CaO}) &= n(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3) / M(\text{CaCO}_3) = \\ &= 1000 \text{ г} / 100 \text{ г/моль} = 10 \text{ моль} \end{aligned}$$

Следовательно, теоретически можно получить следующую массу СаО:

$$m_{\text{теор.}}(\text{CaO}) = n(\text{CaO}) \cdot M(\text{CaO}) = 10 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 560 \text{ г}$$

Таким образом, выход СаО в данной реакции

$$\eta(\text{CaO}) = \frac{m_{\text{пр.}}(\text{CaO})}{m_{\text{теор.}}(\text{CaO})} = \frac{435 \text{ г}}{560 \text{ г}} \approx 0,777 \text{ (77,7\%)}$$

Типовая задача № 38

Для получения гидрокарбоната аммония 5,6 л аммиака (н. у.) пропустили через избыточное количество водного раствора углекислого газа. Какова масса полученного продукта, если его выход равен 96%?

Решение

Реакция образования гидрокарбоната аммония выражается следующим уравнением:



Из уравнения следует, что

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) &= n(\text{NH}_3) = V(\text{NH}_3) / V_M = \\ &= 5,6 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,25 \text{ моль} \end{aligned}$$

Масса NH_4HCO_3 , которую можно получить теоретически, равна:

$$\begin{aligned} m_{\text{теор.}}(\text{NH}_4\text{HCO}_3) &= n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) \cdot M(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = \\ &= 0,25 \text{ моль} \cdot 79 \text{ г/моль} = 19,75 \text{ г} \end{aligned}$$

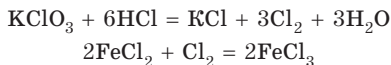
Преобразуя формулу (1.3.34), получаем:

$$\begin{aligned} m_{\text{пр.}}(\text{NH}_4\text{HCO}_3) &= m_{\text{теор.}}(\text{NH}_4\text{HCO}_3) \cdot \eta(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = \\ &= 19,75 \text{ г} \cdot 0,96 = 18,96 \text{ г} \end{aligned}$$

Итак, практически полученная масса NH_4HCO_3 равна **18,96 г**.

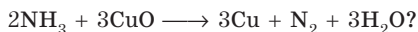
Вопросы, упражнения и задачи

1. В результате следующих превращений:

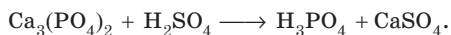


необходимо получить 65 г хлорида железа (III). Какая минимальная масса окислителя — хлората калия (бертолетовой соли) KClO_3 — потребуется для этого?

2. Фосфор превращен в фосфат бария путем цепи превращений, выражаемых следующими схемами: $P + O_2 \longrightarrow P_2O_5$; $P_2O_5 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$; $CaO + H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$. В результате получено 62 г фосфата кальция. Какой объем кислорода (н. у.) вступил в первую реакцию?
3. 5,6 л аммиака пропущены при нагревании через трубку с 32 г оксида меди (II). Какое максимальное количество меди может быть получено в результате происходящей при этом реакции



4. В ходе реакции $Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3CO$ из 32 г Fe_2O_3 , образовалось 20,81 г железа. Вычислите выход железа (в %).
5. Какая масса фосфорной кислоты H_3PO_4 получится из 500 кг фосфорита, содержащего 70% фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$? Реакция протекает по схеме:



6. Оксид бария массой 15,3 г растворили в воде. Какой объем углекислого газа (н. у.) необходим для превращения образовавшейся в растворе щелочи в нормальную соль?

1.3.6. Общая характеристика растворов.

Расчеты, связанные с количественным составом растворов

В параграфе 1.1.15 уже подчеркивалась огромная роль водных растворов, рассматривалось поведение различных веществ в водных растворах.

Однако водные растворы, хотя и являются наиболее важными, все же представляют собой лишь один из типов растворов. Понятие «растворы» является весьма широким, что видно из следующего определения:

● *Растворы — это гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух или нескольких компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах.*

Гомогенность (однородность) растворов означает, что структурные частицы всех компонентов (молекулы, атомы, ионы) равномерно распределены по всему объему раствора; отсутствуют поверхности разделов между компонентами.

В соответствии с приведенным определением растворов, к ним можно отнести любую **смесь газов**, поскольку такая смесь является гомогенной. Например, газообразным раствором может считаться воздух, представляющий собой смесь кислорода O_2 , азота N_2 и других газов.

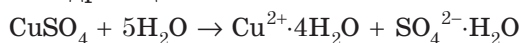
К растворам относятся и сплавы некоторых металлов, в которых атомы этих металлов равномерно распределены по всему объему сплава. Это так называемые **твердые растворы**.

Однако наибольшее значение имеют **жидкие растворы**, образующиеся при растворении в жидком компоненте (**растворителе**) других компонентов (твердых, жидких или газообразных веществ), которые называются **растворенными веществами**.

Наиболее распространенным растворителем является вода, поэтому среди жидких растворов уникальную роль играют водные растворы.

В параграфе 1.1.15 указывалось, что растворение веществ в воде представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий взаимодействие частиц растворяемого вещества с диполями воды. Это взаимодействие называется **гидратацией**, а продукты взаимодействия — **гидратами**. Особенно активно гидратация протекает при растворении ионных соединений, а образующиеся гидратированные ионы являются наиболее прочными гидратами. Прочность некоторых из них такова, что их можно выделить из раствора в твердом состоянии (происходит это при выпаривании раствора, т. е. при полном или частичном удалении воды в виде пара).

Рассмотрим, например, что происходит при растворении в воде сульфата меди (II) и последующем выпаривании полученного раствора. Как вы уже знаете, при растворении солей происходит их диссоциация и одновременная гидратация:



Ионы Cu^{2+} , входящие в кристаллическую решетку $CuSO_4$, бесцветны, а гидратированные ионы $Cu^{2+} \cdot 4H_2O$ окрашены в сине-голубой цвет, что и обуславливает соответствующий цвет получаемого раствора. При выпаривании этого раствора из него выделяется твердое кристаллическое вещество синего цвета, в узлах кристаллической решетки которого находятся гидратированные

ионы $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. состав вещества выражается формулой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это вещество называется медным купоросом, или пентагидратом сульфата меди (II) и является примером **кристаллогидратов**.

Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется **кристаллизационной водой**. Число молекул кристаллизационной воды в формульных единицах разных кристаллогидратов различно, например:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат сульфата кальция (гипс);

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гептагидрат сульфата железа (II) (железный купорос);

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат карбоната натрия (кристаллическая сода).

Кристаллизационную воду можно удалить из кристаллогидратов при прокаливании (т. е. нагревании до достаточно высокой температуры).

Важной характеристикой вещества является его растворимость.

Растворимость — способность вещества растворяться в воде или другом растворителе.

При растворении веществ могут образоваться насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы.

Насыщенный раствор содержит максимальное количество растворяемого вещества при данной температуре. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с избытком (осадком) растворяемого вещества, если последнее является твердым.

Ненасыщенный раствор содержит меньше растворяемого вещества, чем насыщенный раствор при данной температуре.

Иногда можно получить растворы, в которых содержание растворяемых веществ больше, чем в их насыщенных растворах при данной температуре. Такие растворы называются **пересыщенными**. Пересыщенные растворы неустойчивы: при сотрясении или введении в раствор кристаллика растворенного вещества оно кристаллизуется до тех пор, пока не образуется насыщенный при данной температуре раствор.

Количественной характеристикой растворимости вещества в воде является **коэффициент растворимости R**, который показывает, какая максимальная масса вещества может раствориться в 100 г воды с образованием

насыщенного при данной температуре раствора. Например, коэффициент растворимости (растворимость) хлорида натрия при 20 °C

$$P(\text{NaCl}) = 37 \text{ г/100 г H}_2\text{O}.$$

Растворимость различных веществ в одном и том же растворителе при одинаковых условиях варьируется в широких пределах. По растворимости в воде при комнатной температуре вещества обычно делят на три группы:

- 1) хорошо растворимые (Р), если их растворимость $P > 1 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$;
- 2) малорастворимые (М), если их растворимость от 0,001 до 1 г/100 г H₂O;
- 3) практически нерастворимые (Н), если $P < 0,001 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$.

(Следует отметить, что абсолютно нерастворимых веществ не существует.)

Информацию о принадлежности кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей к той или иной группе содержит таблица растворимости, представленная на форзаце этой книги.

Растворимость одного и того же вещества в разных растворителях различна. Как правило, ионные соединения и вещества, состоящие из полярных молекул (типа NaCl, HCl), хорошо растворяются в полярных растворителях, среди которых самым полярным является вода; а неполярные или малополярные вещества (типа I₂, S₈) лучше растворимы в неполярных или малополярных растворителях (спирт, ацетон и др.). В этом смысл сформулированного в старину правила: «Подобное растворяется в подобном».

Растворимость данного вещества в данном растворителе зависит от внешних факторов.

Для твердых веществ главным из этих факторов является температура. Растворимость большинства твердых веществ с ростом температуры увеличивается. Зависимость растворимости различных солей от температуры показывают **кривые растворимости** (рис. 23).

Обратите внимание, что кривая растворимости хлорида натрия NaCl почти параллельна оси абсцисс; это означает, что растворимость NaCl при повышении температуры практически не изменяется.

Так как растворимость большинства твердых веществ с понижением температуры уменьшается, при охлажде-

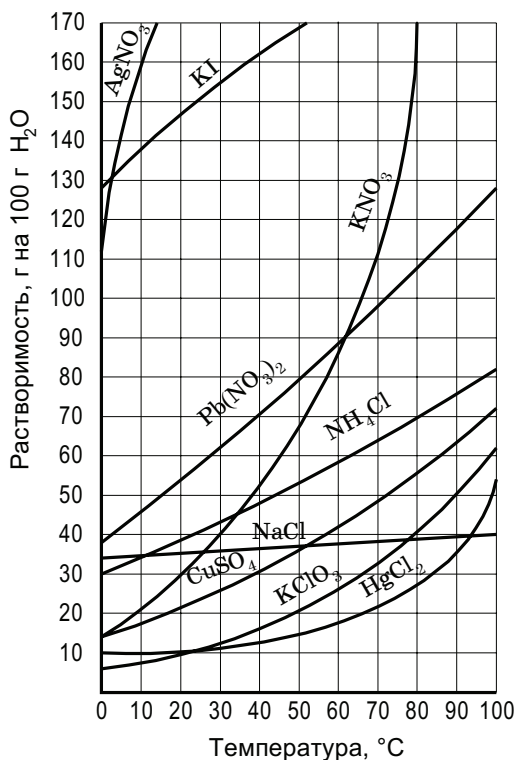
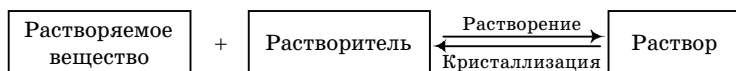


Рис. 23. Кривые растворимости различных солей

нии насыщенных растворов часть растворенного вещества выделяется в кристаллическом виде.

Процесс выделения вещества из раствора при понижении температуры или испарении растворителя называется кристаллизацией.



Изменением растворимости при изменении температуры часто пользуются для очистки веществ от примесей методом **перекристаллизации**. Метод перекристаллизации состоит в растворении твердого вещества при повышенной температуре в растворителе (воде) и последующем выделении его кристаллов из насыщенного ра-

створа при понижении температуры. Загрязняющие примеси остаются в растворе, так как при охлаждении раствор оказывается ненасыщенным по отношению к ним и пересыщенным по отношению к очищаемому веществу.

Так можно очищать любые твердые вещества, растворимость которых сильно зависит от температуры.

Растворимость газов, в отличие от твердых веществ и жидкостей, с повышением температуры уменьшается. С этим явлением мы встречаемся и в повседневной жизни. Если оставить стакан с холодной водой в теплой комнате, то через некоторое время его внутренние стенки покрываются пузырьками газа. Пузырьки газа — это воздух, растворенный в воде и выделяющийся из нее вследствие повышения температуры воды.

На растворимость газов большое влияние оказывает давление, при котором находится газ. При повышении давления растворимость газов увеличивается, при понижении давления — уменьшается. Поэтому, например, для приготовления газированной воды углекислый газ растворяют в воде под давлением.

Количественная характеристика состава растворов

Для качественной характеристики состава растворов используют понятия **разбавленный раствор** и **концентрированный раствор**.

Разбавленный раствор содержит малое количество растворенного вещества и большое количество растворителя. Если, например, в 50 г воды растворить 0,5 г сахара, то получается разбавленный раствор сахара в воде.

Концентрированный раствор содержит большое количество растворенного вещества в относительно небольшом количестве растворителя. Например, если в 50 г воды растворить 30 г сахара, то образуется его концентрированный раствор.

Необходимо различать понятия «концентрированный» и «насыщенный» раствор. Если вещество очень хорошо растворимо, например, в воде, то его концентрированный водный раствор может быть ненасыщенным. С другой стороны, если вещество очень плохо растворимо, то его насыщенный раствор является очень разбавленным.

Для выражения количественного состава растворов используются различные способы. В школьном курсе химии изучаются два из них:

- 1) массовая доля растворенного вещества;
- 2) молярная концентрация.

Массовая доля растворенного вещества $\omega(\text{р. в.})$ равна отношению массы растворенного вещества $m(\text{р. в.})$ к массе раствора $m(\text{р-р})$:

$$\omega(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р.в.})}{m(\text{р-р})} \quad (1.3.37)$$

Массовая доля растворенного вещества в процентах (старое название — **процентная концентрация раствора**) равна:

$$\omega(\text{р. в.}) = \frac{m(\text{р.в.})}{m(\text{р-р})} \cdot 100\% \quad (1.3.38)$$

Если даны объем раствора и его плотность, то массу раствора рассчитывают по формуле:

$$m(\text{р-р}) = V(\text{р-р}) \cdot \rho(\text{р-р}) \quad (1.3.39)$$

Типовая задача № 39

В 175 г воды растворили 25 г нитрата калия. Чему равна массовая доля KNO_3 в полученном растворе?

Решение

Масса раствора складывается из массы растворителя (в данном случае — воды) и массы растворенного вещества (KNO_3):

$$m(\text{р-р}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{KNO}_3) = 175 \text{ г} + 25 \text{ г} = 200 \text{ г}$$

Массовая доля KNO_3 равна:

$$\omega(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_3)}{m(\text{р-р})} = \frac{25 \text{ г}}{200 \text{ г}} = 0,125,$$

или в процентах

$$\omega(\text{KNO}_3) = 12,5\%.$$

Типовая задача № 40

В медицинской практике широко применяется *физиологический раствор*, представляющий собой водный раствор хлорида натрия, в котором $\omega(\text{NaCl}) = 0,9\%$. Плотность этого раствора $1,01 \text{ г/см}^3$. Какая масса хлорида натрия и какой объем воды потребуются для приготовления 3 л физиологического раствора?

Решение

По условию задачи:

$$V(p-p) = 3 \text{ л} = 3000 \text{ мл}$$

$$\rho(p-p) = 1,01 \text{ г/см}^3 \text{ (г/мл)}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = 0,9\% = 0,009$$

Рассчитаем массу раствора:

$$m(p-p) = V(p-p) \cdot \rho(p-p) = 3000 \text{ мл} \cdot 1,01 \text{ г/мл} = 3030 \text{ г}$$

Из уравнения (1.3.37) следует, что:

$$\begin{aligned} m(\text{NaCl}) &= m(p-p) \cdot \omega(\text{NaCl}) = 3030 \text{ г} \cdot 0,009 = \\ &= 27,27 \text{ г} \approx 27,3 \text{ г} \end{aligned}$$

Масса воды, необходимая для приготовления раствора, равна:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= m(p-p) - m(\text{NaCl}) = 3030 \text{ г} - 27,3 \text{ г} = \\ &= 3002,7 \text{ г} \approx 3 \text{ кг} \end{aligned}$$

Поскольку плотность воды равна 1 кг/дм^3 , ее объем равен:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{3 \text{ кг}}{1 \text{ кг/дм}^3} = 3 \text{ дм}^3 \text{ (л)}$$

Итак, для приготовления трех литров физиологического раствора необходимо взять $27,3 \text{ г NaCl}$ и 3 л воды.

Типовая задача № 41

При комнатной температуре в 1 л воды может раствориться 350 л хлороводорода (объем приведен к нормальным условиям). Какова массовая доля HCl в образующемся растворе?

Решение

Определим массы воды и хлороводорода:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ л} \cdot 1 \text{ кг/л} = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г};$$

$$\begin{aligned} m(\text{HCl}) &= M(\text{HCl}) \cdot n(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_M} = \\ &= \frac{36,5 \text{ г/моль} \cdot 350 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} \approx 570 \text{ г} \end{aligned}$$

Масса раствора равна:

$$m(p-p) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HCl}) = 1000 \text{ г} + 570 \text{ г} = 1570 \text{ г}$$

Массовая доля HCl в растворе составляет:

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(p-p)} = \frac{570 \text{ г}}{1570 \text{ г}} \approx 0,36 \text{ (36\%)}$$

Таким образом, при растворении 350 л HCl в 1 л воды образуется 36%-ная соляная кислота.

Типовая задача № 42

В 300 мл воды растворили 12,5 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Какова массовая доля CuSO_4 в полученном растворе?

Решение

Для приготовления растворов часто используют кристаллогидраты. Зная молярные массы кристаллогидрата и безводной соли, несложно рассчитать массу безводной соли в данной массе кристаллогидрата. В данном случае:

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}.$$

В 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 160 г CuSO_4 ;
в 12,5 г — x ,

откуда $x = m(\text{CuSO}_4) = 8 \text{ г}$

Масса раствора складывается из массы воды и массы растворенного кристаллогидрата:

$$\begin{aligned} m(\text{p-p}) &= m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 300 \text{ г} + 12,5 \text{ г} = 312,5 \text{ г} \end{aligned}$$

Массовая доля CuSO_4 в растворе равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m(\text{p-p})} = \frac{8 \text{ г}}{312,5 \text{ г}} = \mathbf{0,0256 \text{ (2,56\%)}}$$

Типовая задача № 43

При выпаривании 300 г 4%-ного раствора сахара его масса уменьшилась на 60 г. Чему стала равна массовая доля сахара в полученном растворе?

Решение

При выпаривании раствора нелетучего вещества (например, сахара), масса раствора уменьшается за счет испарения растворителя (в данном случае — воды). По условию задачи уменьшение массы воды $\Delta m(\text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ г}$.

Рассчитаем массу сахара в исходном растворе:

$$m(\text{сах.}) = m(\text{p-p}) \cdot \omega(\text{сах.}) = 300 \text{ г} \cdot 0,04 = 12 \text{ г}$$

Масса раствора после выпаривания равна:

$$m'(\text{p-p}) = m(\text{p-p}) - \Delta m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г} - 60 \text{ г} = 240 \text{ г}$$

Массовая доля сахара в растворе после выпаривания составляет:

$$\omega(\text{сах.}) = \frac{m(\text{сах.})}{m'(\text{p-p})} = \frac{12 \text{ г}}{240 \text{ г}} = 0,05 \text{ (5\%)}$$

Итак, после выпаривания массовая доля сахара увеличилась до 5%.

Типовая задача № 44

Определите число молей гидроксида калия, содержащихся в 100 мл его водного раствора, в котором $\omega(\text{KOH}) = 34\%$ (плотность раствора $1,32 \text{ г/см}^3$).

Решение

Определим массу раствора:

$$m(p-p) = V(p-p) \cdot \rho(p-p) = 100 \text{ мл} \cdot 1,32 \text{ г/мл} = 132 \text{ г}$$

Определим массу KOH в этом растворе:

$$m(\text{KOH}) = m(p-p) \cdot \omega(\text{KOH}) = 132 \text{ г} \cdot 0,34 = 44,88 \text{ г}$$

Рассчитаем число молей KOH:

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}) = 44,88 \text{ г} / 56 \text{ г/моль} \approx \mathbf{0,8 \text{ моль}}$$

Типовая задача № 45

Чему равна массовая доля H_2SO_4 в растворе, полученном при растворении 25 мл 96%-ной серной кислоты (плотность $1,8 \text{ г/мл}$) в 200 мл воды?

Решение

Определим массу 25 мл 96%-ной серной кислоты, то есть раствора, в котором $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96$:

$$m(p-p) = V(p-p) \cdot \rho(p-p) = 25 \text{ мл} \cdot 1,8 \text{ г/мл} = 45 \text{ г}$$

Масса H_2SO_4 в этом растворе равна:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(p-p) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 45 \text{ г} \cdot 0,96 = 43,2 \text{ г}$$

При добавлении 45 г 96%-ного раствора H_2SO_4 к 200 мл (то есть 200 г) воды получается новый раствор, масса которого равна:

$$m'(p-p) = m(p-p) + m(\text{H}_2\text{O}) = 45 \text{ г} + 200 \text{ г} = 245 \text{ г}$$

Массовая доля H_2SO_4 в новом растворе составляет:

$$m'(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m'(p-p)} = \frac{43,2 \text{ г}}{245 \text{ г}} \approx \mathbf{0,176 \text{ (17,6\%)}}$$

Типовая задача № 46

Какие массы 15%-ного раствора хлорида натрия и воды необходимы для приготовления 500 г 12%-ного раствора NaCl?

Решение

Определим массу NaCl в 500 г 12%-ного раствора:

$$m(\text{NaCl}) = m(p-p) \cdot \omega(\text{NaCl}) = 500 \text{ г} \cdot 0,12 = 60 \text{ г}$$

Рассчитаем, в какой массе 15%-ного раствора содержится 60 г NaCl:

$$m'(p-p) = \frac{m(\text{NaCl})}{\omega(\text{NaCl})} = \frac{60 \text{ г}}{0,15} = 400 \text{ г}$$

Масса воды, которую нужно добавить к 400 г 15% -ного раствора для получения 500 г 12% -ного раствора, равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г} - 400 \text{ г} = 100 \text{ г}.$$

Итак, для получения 500 г 12% -ного раствора нужно взять **400 г 15% -ного раствора и 100 г воды.**

Типовая задача № 47

При охлаждении 300 г 15% -ного водного раствора часть растворенного вещества выпала в осадок и массовая доля его в растворе уменьшилась до 8% . Чему равна масса выпавшего в осадок вещества?

Решение

Рассчитаем массы растворенного вещества и растворителя в исходном растворе:

$$m(\text{р. в.}) = m(\text{р-р}) \cdot \omega(\text{р. в.}) = 300 \text{ г} \cdot 0,15 = 45 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-р}) - m(\text{р. в.}) = 300 \text{ г} - 45 \text{ г} = 255 \text{ г}$$

При понижении температуры растворимость большинства твердых веществ уменьшается, поэтому при охлаждении раствора часть растворенного вещества может выпасть в осадок; масса растворителя в исходном растворе при этом не изменяется.

Пусть масса вещества, оставшегося в растворе,

$$m'(\text{р. в.}) = x$$

тогда масса раствора после охлаждения

$$m'(\text{р-р}) = 255 + x.$$

Поскольку массовая доля вещества в этом растворе составила 8% (0,08), можно записать уравнение:

$$\frac{x}{255 + x} = 0,08, \text{ откуда } x \approx 22,2 \text{ г}.$$

Масса вещества, выпавшего в осадок, равна:

$$m(\text{осадка}) = m(\text{р. в.}) - m'(\text{р. в.}) = 45 - 22,2 = \mathbf{22,8 \text{ г}}$$

Молярная концентрация растворенного вещества $C(\text{р. в.})$ равна отношению количества растворенного вещества $n(\text{р. в.})$ к объему раствора $V(\text{р-р})$:

$$C(\text{р. в.}) = \frac{n(\text{р.в.})}{V(\text{р-р})} \quad (1.3.40)$$

Обычно молярная концентрация (молярность) выражается в молях на литр (моль/л). Эта единица молярной концентрации обозначается также буквой M . Например, запись 0,5M означает, что молярная концентрация раствора равна 0,5 моль/л.

Таким образом, молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

Типовая задача № 48

В 300 мл раствора содержится 8,4 г гидроксида калия. Чему равна молярная концентрация КОН в этом растворе?

Решение

По условию задачи:

$$V(p-p) = 300 \text{ мл} = 0,3 \text{ л}$$

$$m(\text{KOH}) = 8,4 \text{ г}$$

Количество КОН равно:

$$n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})} = \frac{8,4 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}$$

Молярная концентрация раствора

$$C(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{V(p-p)} = \frac{0,15 \text{ моль}}{0,3 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л, или } 0,5 \text{ М}$$

Такой раствор называется полумолярным раствором.

Типовая задача № 49

Сколько граммов нитрата калия содержится в 2,5 л децимолярного раствора?

Решение

Децимолярным называется раствор, молярная концентрация которого равна 0,1 моль/л. В данном случае: $C(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Из уравнения (1.3.40) следует, что:

$$n(\text{KNO}_3) = C(\text{KNO}_3) \cdot V(p-p) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 2,5 \text{ л} = 0,25 \text{ моль}$$

Масса KNO_3 равна:

$$\begin{aligned} m(\text{KNO}_3) &= n(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3) = \\ &= 0,25 \text{ моль} \cdot 101 \text{ г/моль} = \mathbf{25,25 \text{ г}} \end{aligned}$$

Типовая задача № 50

Какие объемы 2М и 6М растворов HCl нужно смешать для приготовления 500 мл 3М раствора?

Решение

Рассчитаем число молей HCl в 500 мл 3М раствора:

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(p-p) = 3 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} = 1,5 \text{ моль}$$

Обозначим нужный объем 6М раствора через x , тогда необходимый объем 2М раствора равен $(0,5 - x)$.

Число молей HCl в x литрах 6М раствора

$$n_1(\text{HCl}) = 6x;$$

число молей HCl в $(0,5 - x)$ литрах 2М раствора

$$n_2(\text{HCl}) = 2(0,5 - x)$$

$$\begin{aligned}n_1(\text{HCl}) + n_2(\text{HCl}) &= n(\text{HCl}) \\6x + 2(0,5 - x) &= 1,5; \\x &= 0,125 \text{ л}\end{aligned}$$

Таким образом, для приготовления требуемого раствора надо взять **125 мл 6М и 375 мл 2М растворов HCl**.

Типовая задача № 51

В каком объеме сентимольного раствора содержится 1 г гидроксида натрия?

Решение

Сентимольный раствор — это раствор, в 1 л которого содержится 0,01 моль растворенного вещества. В данном случае $C(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л. Рассчитаем, какому количеству вещества соответствует 1 г NaOH:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{1 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль}$$

Объем сентимольного раствора, в котором содержится 0,025 моль NaOH, равен:

$$V(\text{р-р}) = \frac{n(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH})} = \frac{0,025 \text{ моль}}{0,01 \text{ моль/л}} = 2,5 \text{ л}$$

В химической практике часто возникает необходимость перехода от одного способа выражения количественного состава раствора к другому. В задачах такого типа, как правило, не указываются ни масса, ни объем раствора. В этих случаях удобно вести расчет на 1 л (т. е. 1000 мл) раствора.

Следует отметить, что переход от массовой доли растворенного вещества к его молярности (или наоборот) невозможен без знания плотности раствора.

Типовая задача № 52

Чему равна молярность 36%-ного раствора HCl, плотность которого 1,18 г/мл?

Решение

Пусть дан 1 л 36%-ного раствора HCl; рассчитаем его массу:

$$m(\text{р-р}) = V(\text{р-р}) \cdot \rho(\text{р-р}) = 1000 \text{ мл} \cdot 1,18 \text{ г/мл} = 1180 \text{ г}$$

Рассчитаем массу и количество HCl в этом растворе:

$$m(\text{HCl}) = m(\text{р-р}) \cdot \omega(\text{HCl}) = 1180 \text{ г} \cdot 0,36 = 424,8 \text{ г}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{424,8 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} \approx 11,64 \text{ моль}$$

Молярность раствора равна:

$$C(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{р-р})} = \frac{11,64 \text{ г}}{1 \text{ л}} = \mathbf{11,64 \text{ моль/л.}}$$

Типовая задача № 53

Чему равна массовая доля сульфата магния в 2М растворе этого вещества, имеющего плотность 1,20 г/мл?

Решение

Рассчитаем массу 1 л (1000 мл) этого раствора:

$$m(p-p) = V(p-p) \cdot \rho(p-p) = 1000 \text{ мл} \cdot 1,20 \text{ г/мл} = 1200 \text{ г}$$

Рассчитаем массу MgSO_4 в 1 л этого раствора:

$$n(\text{MgSO}_4) = C(\text{MgSO}_4) \cdot V(p-p) = 2 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 2 \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} m(\text{MgSO}_4) &= n(\text{MgSO}_4) \cdot M(\text{MgSO}_4) = \\ &= 2 \text{ моль} \cdot 120 \text{ г/моль} = 240 \text{ г} \end{aligned}$$

Массовая доля MgSO_4 равна:

$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{m(p-p)} = \frac{240 \text{ г}}{1200 \text{ г}} = 0,20$$

Таким образом, двумолярный раствор MgSO_4 является 20%-ным раствором.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Определите формулу кристаллогидрата карбоната натрия, если при прокаливании этого вещества массой 14,3 г образуется 5,3 г твердого остатка.
2. Температура кипения раствора тем выше, чем больше в нем концентрация растворенных частиц — молекул или ионов. Даны 0,1 М растворы хлорида натрия, хлорида кальция, сульфата алюминия, фосфата натрия, глюкозы, циановодородной кислоты. Расположите эти растворы в порядке повышения температуры кипения. Ответ поясните.
3. В лаборатории имеются 40%-ный и 10%-ный растворы NaOH. Из них нужно приготовить 300 г 25%-ного раствора NaOH. Какие массы исходных растворов следует смешать для этого? Какое правило обычно используется для расчета этих масс?
4. Для полной нейтрализации 0,19 л 7,3 %-ного раствора соляной кислоты (плотность 1,053 г/см³) потребовалось 0,185 л раствора гидроксида натрия (плотность 1,082 г/см³). Массовая доля NaOH в этом растворе равна... (в %).
5. 200 мл раствора содержат $3,01 \cdot 10^{22}$ молекул глюкозы. Чему равна молярная концентрация раствора? Какую массу глюкозы можно получить при выпаривании раствора?
6. Даны равные объемы растворов гидроксида натрия и нитрата аммония, содержащие равные массы этих веществ. Каково соотношение молярных концентраций данных растворов?
7. Сколько граммов осадка образуется при взаимодействии 92 мл 10%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,066 г/мл) с 171 г 20%-ного раствора гидроксида бария?

1.3.7. Расчеты, связанные с понятием «степень электролитической диссоциации»

Как уже отмечалось в параграфе 1.1.15, при растворении в воде вещества-электролиты подвергаются **электролитической диссоциации (ионизации)**, т. е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы — **катионы** и **анионы**.

Вспомним, что отношение числа молекул электролита, подвергшихся диссоциации, т. е. распавшихся в данном растворе на ионы ($N_{\text{дисс.}}$), к общему числу растворенных молекул ($N_{\text{общ.}}$) называется **степенью диссоциации, или ионизации** (α):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}} . \quad (1.3.41)$$

Степень диссоциации можно выражать и в процентах:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}} \cdot 100\% \quad (1.3.42)$$

Согласно современным представлениям, все электролиты делятся на две группы:

- 1) **сильные электролиты**, для которых степень диссоциации равна 1 (100%). В водных растворах эти электролиты диссоциированы полностью; процесс их диссоциации необратим ($N_{\text{дисс.}} = N_{\text{общ.}}$):



(KA — формула электролита, K^+ — символ катиона, A^- — символ аниона).

К сильным электролитам относятся практически все соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 и др.), сильные основания (щелочи);

- 2) **слабые электролиты**, для которых степень диссоциации меньше 1 (100%). В водных растворах слабые электролиты диссоциируют не полностью ($N_{\text{дисс.}} < N_{\text{общ.}}$).

К слабым электролитам относятся слабые кислоты, слабые основания, амфотерные гидроксиды.

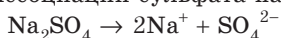
Рассмотрим решения ряда задач, в которых используется понятие «степень электролитической диссоциации».

Типовая задача № 54

Степень диссоциации Na_2SO_4 в растворе 100%, концентрация соли — 0,4 моль/л. Чему равны концентрации анионов и катионов в данном растворе?

Решение

Уравнение диссоциации сульфата натрия:



Как видно из этого уравнения, из 1 моля соли образуются 2 моля катионов Na^+ и 1 моль анионов SO_4^{2-} . Следовательно, концентрация анионов равна концентрации соли, а концентрация катионов — в два раза больше:

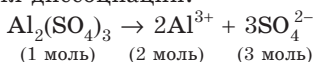
$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,4 \text{ моль/л}; \quad C(\text{Na}^+) = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Типовая задача № 55

Степень диссоциации $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе 100%. Концентрация катионов соли — 0,4 моль/л. Определите концентрацию анионов и молярную концентрацию соли в этом растворе.

Решение

Из уравнения диссоциации:



следует, что:

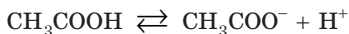
$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 3/2 \cdot C(\text{Al}^{3+}) = 3/2 \cdot 0,4 = \mathbf{0,6 \text{ моль/л}}$$

$$C[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1/2 \cdot C(\text{Al}^{3+}) = 1/2 \cdot 0,4 = \mathbf{0,2 \text{ моль/л}}$$

Типовая задача № 56

Степень диссоциации уксусной кислоты в некотором растворе равна 0,2%, концентрация ацетат-ионов при этом составляет 0,004 моль/л. Какова молярная концентрация CH_3COOH в растворе?

Решение



Из этого уравнения следует, что число образовавшихся в результате диссоциации ацетат-ионов CH_3COO^- равно числу продиссоциировавших молекул CH_3COOH . Число молекул CH_3COOH и число ионов CH_3COO^- пропорциональны числам их молей, и соответственно — молярным концентрациям. Поэтому:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH})}{N_{\text{общ.}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{N(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{N_{\text{общ.}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Подставляем известные значения:

$$0,002 = \frac{0,004 \text{ моль/л}}{C(\text{CH}_3\text{COOH})},$$

откуда $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ моль/л}$.

Типовая задача № 57

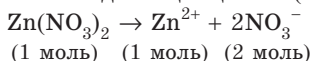
Вычислите массу ионов Zn^{2+} и NO_3^- , содержащихся в 250 мл 0,1M раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Решение

Определим число молей растворенного нитрата цинка:

$$n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = C[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] \cdot V(\text{р-р}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,025 \text{ моль}$$

Составим уравнение диссоциации $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$:



Нитрат цинка — сильный электролит, полностью распадающийся на ионы, поэтому:

$$n(\text{Zn}^{2+}) = n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,025 \text{ моль};$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,050 \text{ моль}.$$

Рассчитаем массы ионов:

$$m(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{Zn}^{2+}) \cdot M(\text{Zn}^{2+}) = 0,025 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 1,625 \text{ г}$$

$$m(\text{NO}_3^-) = n(\text{NO}_3^-) \cdot M(\text{NO}_3^-) = 0,050 \text{ моль} \cdot 62 \text{ г/моль} = 3,10 \text{ г}$$

Нетрудно убедиться, что сумма масс ионов равна массе растворенного нитрата цинка:

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] \cdot M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 0,025 \text{ моль} \cdot 189 \text{ г/моль} = 4,725 \text{ г}$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) + m(\text{NO}_3^-) = 1,625 \text{ г} + 3,10 \text{ г} = 4,725 \text{ г}$$

Типовая задача № 58

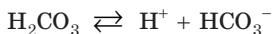
Степень диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 по 1 степени в 0,006 M растворе равна 1%. Рассчитайте массы ионов H^+ и HCO_3^- , содержащихся в 0,5 л этого раствора.

Решение

Определим число молей H_2CO_3 в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{CO}_3) = C(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{р-р}) = 0,006 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,003 \text{ моль}$$

Угольная кислота, являясь слабой кислотой, диссоциирует ступенчато, причем преимущественно по 1-й ступени (второй ступенью диссоциации в данном расчете можно пренебречь):



Число диссоциированных молей H_2CO_3 равно:

$$n_{\text{дисс.}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = n(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot \alpha = 0,003 \text{ моль} \cdot 0,01 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Числа молей ионов H^+ и ионов HCO_3^- , согласно уравнению диссоциации, равны $n_{\text{дисс.}}(\text{H}_2\text{CO}_3)$. Массы ионов:

$$m(\text{H}^+) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 61 \text{ г/моль} = 183 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

Вопросы, упражнения и задачи

1. В воде растворено 0,8 моль фтороводорода HF; степень его диссоциации в данных условиях 30%. Чему равно количество (в молях) всех растворенных частиц в полученном растворе?
2. В некотором растворе на одну недиссоциированную молекулу NH приходится три иона H^+ и три иона X^- . Чему равна степень диссоциации электролита в этом растворе?
3. Степень диссоциации сульфита калия в водном растворе с концентрацией 0,6 моль/л равна 0,83. Чему равна концентрация ионов калия в этом растворе в моль/л и г/л?

Материал для повторения раздела 1.3

Важнейшие понятия

Относительная молекулярная масса (M_r) — это число, которое показывает, во сколько раз масса молекулы (формульной единицы) данного вещества больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Моль — единица количества вещества. Моль — количество вещества, содержащее $\approx 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (если вещество состоит из молекул) или $\approx 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов (если вещество состоит из атомов).

Число Авогадро (N_A) — постоянная, показывающая число молекул (атомов) в одном моле любого вещества:

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Молярная масса вещества (M) — масса одного моля вещества. Молярная масса вещества в г/моль численно равна относительной молекулярной массе.

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

Молярный объем газа (V_M) — объем одного моля газа, который при нормальных условиях (273 К и 101,3 кПа) равен 22,4 л ($V_M^0 = 22,4$ л/моль).

Относительная плотность газа X по газу Y ($D_Y(X)$) — отношение плотности газа X к плотности газа Y , которое равно отношению молекулярных или молярных масс соответствующих газов:

$$D_Y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{M_r(X)}{M_r(Y)} = \frac{M(X)}{M(Y)}$$

Массовая доля химического элемента X в сложном веществе ($\omega(X)$) — отношение суммарной массы атомов элемента X к массе молекулы сложного вещества.

Массовая доля данного вещества (компонента) в смеси веществ ($\omega(\text{комп.})$) — отношение массы компонента к массе смеси.

Объемная доля газа X в смеси газов ($\varphi(X)$) — отношение объема газа X к объему смеси газов.

Простейшая (эмпирическая) формула вещества — формула, которая показывает простейшие целочисленные соотношения чисел атомов разных элементов в данном веществе (например, простейшей формулой глюкозы $C_6H_{12}O_6$ является CH_2O).

Молекулярная (истинная) формула вещества — формула, показывающая реальное число атомов в молекуле вещества (или в его формульной единице, если речь идет о ионных соединениях).

Закон сохранения массы веществ: общая масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе всех продуктов реакции.

Химическое уравнение (уравнение реакции) — письменное выражение химической реакции, в котором указываются формулы исходных веществ и продуктов реакции, а также коэффициенты перед формулами, которые подбираются так, чтобы число атомов каждого элемента в левой и в правой частях уравнения было одинаковым.

Коэффициенты в уравнении реакции — числа, которые показывают молярные соотношения участвующих в реакции веществ (например, для реакции $2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$ соотношение чисел молей $n(Al) : n(Cl_2) : AlCl_3 = 2 : 3 : 2$).

Выход продукта реакции (массовая доля выхода) — отношение практической полученной массы (числа молей) вещества к массе (числу молей), теоретически рассчитанной по уравнению реакции.

Растворы — гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут непрерывно изменяться в определенных пределах.

Кристаллогидраты — кристаллические вещества, в состав которых входит кристаллизационная вода ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Растворимость — способность вещества растворяться в воде или другом растворителе; количественно характеризуется максимальной массой вещества (в г), которая может раствориться в 100 г растворителя (обычно воды).

Насыщенный раствор — раствор, содержащий максимальное количество растворенного вещества.

Кривые растворимости — графическое выражение зависимости растворимости от температуры.

Разбавленный раствор — раствор, содержащий малое количество растворенного вещества по отношению к количеству растворителя.

Концентрированный раствор — раствор, содержащий малое количество растворителя по отношению к количеству растворенного вещества.

Массовая доля растворенного вещества ($\omega(X)$) — отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

Процентная концентрация раствора — старое название массовой доли растворенного вещества, выраженной в процентах.

Молярная концентрация растворенного вещества (молярность) — отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора (в литрах).

1.4. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

1.4.1. Окислительно-восстановительные реакции

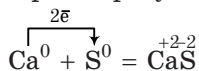
Невозможно даже приблизительно оценить число возможных химических реакций. Однако их можно классифицировать, т. е. разделить на типы. Существуют различные признаки классификации реакций.

Одним из них является изменение степеней окисления элементов (см. 1.1.14) при протекании реакции.

Все химические реакции можно разделить на два типа:

- 1) реакции, протекающие **без изменения степеней окисления элементов** в молекулах реагирующих веществ. Именно к этому типу относятся все реакции обмена, в частности те, которые были рассмотрены нами в параграфах 1.2.3 и 1.2.4;
- 2) реакции, при протекании которых **степени окисления всех или некоторых элементов изменяются**. Такие реакции называются **окислительно-восстановительными**.

Очевидно, что степень окисления элемента может изменяться в том случае, если атом этого элемента либо отдает, либо присоединяет то или иное число электронов. Рассмотрим, например, реакцию между кальцием и серой, в результате которой образуется сульфид кальция:



Что происходит в ходе этой реакции? Каждый атом кальция отдает 2 электрона, которые присоединяет атом

серы. Это можно выразить так называемыми **электронными уравнениями**:



Таким образом, происходит перенос электронов с атома кальция на атом серы.

Поэтому окислительно-восстановительные реакции (ОВР) называют **реакциями с переносом электронов**, а не окислительно-восстановительные реакции — **реакциями без переноса электронов**.

● *Процесс отдачи электронов* (уравнение (а) для рассмотренной выше реакции), *сопровождающийся повышением степени окисления, называется окислением*.

● *Процесс присоединения электронов* (уравнение (б)), *сопровождающийся понижением степени окисления, называется восстановлением*.

Любая ОВР представляет собой совокупность процессов окисления и восстановления, поскольку для того, чтобы какой-то атом присоединил электроны, другой атом должен их отдать.

● *Атом, который отдает электроны и увеличивает свою степень окисления, т. е. окисляется, называется восстановителем*.

Восстановителем называется также и все вещество, в состав которого входит атом-восстановитель.

● *Атом, который присоединяет электроны и уменьшает свою степень окисления, т. е. восстанавливается, называется окислителем*.

Окислителем называется также и все вещество, в состав которого входит атом-окислитель. Поскольку окислитель забирает электроны у другого атома, существует шутливая поговорка: «окислитель—грабитель».

Следовательно, схематично любую ОВР можно представить следующим образом:



Окислительно-восстановительные свойства веществ

Какие же вещества могут быть окислителями и какие восстановителями? Это зависит от величины степеней окисления элементов, которые входят в состав данных веществ. Как известно, некоторые элементы имеют постоянные степени окисления во всех или в большинстве сложных веществ. Для таких элементов изменение степеней окисления нехарактерно. Поэтому свойства веществ обычно не зависят от присутствия этих элементов. Элементы с переменной степенью окисления, как правило, легко ее изменяют, т. е. могут участвовать в процессах отдачи или присоединения электронов. Поэтому **свойства сложных веществ обусловлены наличием в их составе элементов с переменной степенью окисления.**

Если в состав вещества входит элемент с **высшей степенью окисления**, он может только понижать ее, т. е. участвовать в процессе восстановления. Следовательно, данное вещество может только присоединять электроны и выступать **только в роли окислителя.**

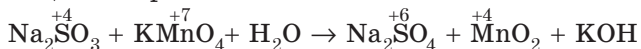
Например, свойства перманганата калия KMnO_4 определяются степенью окисления марганца (калий и кислород — элементы с постоянной степенью окисления). Марганец в KMnO_4 имеет высшую степень окисления +7, поэтому KMnO_4 может быть только окислителем.

Если в состав вещества входит элемент с **низшей степенью окисления**, он может только повышать ее, т. е. участвовать в процессе окисления. Следовательно, данное вещество может только отдавать электроны и выступать **только в роли восстановителя.**

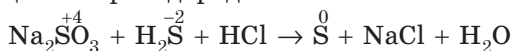
Например, свойства аммиака NH_3 определяются степенью окисления азота (для водорода степень окисления +1 является практически постоянной). Азот в NH_3 имеет низшую степень окисления -3, поэтому NH_3 может быть только восстановителем.

Если в состав вещества входит элемент с **промежуточной степенью окисления**, он может как повышать, так и понижать ее, т. е. может участвовать и в процессе окисления, и в процессе восстановления. Следовательно, данное вещество может быть **и окислителем, и восстановителем.** Это зависит от второго участника реакции.

Например, свойства сульфита натрия Na_2SO_3 определяются степенью окисления серы, которая имеет промежуточную степень окисления +4. Поэтому Na_2SO_3 проявляет **окислительно-восстановительную двойственность**. В реакции с перманганатом калия:



сульфит натрия окисляется до сульфата натрия, т. е. выступает в роли восстановителя. Это обусловлено тем, что KMnO_4 может быть только окислителем (см. выше). А в реакции с сероводородом:



сульфит натрия восстанавливается до свободной серы, т. е. выступает в роли окислителя, так как H_2S является восстановителем (сера в H_2S находится в низшей степени окисления).

Важнейшими окислителями являются:

- а) *простые вещества-неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности* — фтор F_2 , кислород O_2 ;
- б) *сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления*, — перманганат калия KMnO_4 , хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), азотная кислота HNO_3 и ее соли — **нитраты**, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота HClO_4 и ее соли — **перхлораты** и др.

Важнейшими восстановителями являются:

- а) *все простые вещества-металлы*. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg , алюминий Al , цинк Zn ;
- б) *сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления*, — метан CH_4 , силан SiH_4 , аммиак NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфиды металлов (например, Na_3N , Ca_3P_2), сероводород H_2S и сульфиды металлов, галогеноводороды HI , HBr , HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (например, NaN , CaH_2) и др.

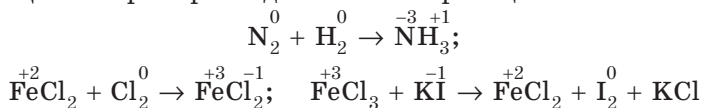
Среди веществ, содержащих элементы в промежуточных степенях окисления, есть вещества, для которых

более характерными являются или окислительные, или восстановительные свойства. Обычно являются **окислителями** галогены Cl_2 и Br_2 , хлорноватистая кислота HClO и ее соли — гипохлориты, хлораты (KClO_3 и др.), оксид марганца (IV) MnO_2 , соли трехвалентного железа (FeCl_3 и др.). Как правило, в роли **восстановителей** выступают водород H_2 , углерод C, оксид углерода (II) CO , сульфиты металлов (Na_2SO_3 и др.), соли двухвалентного железа (FeSO_4 и др.).

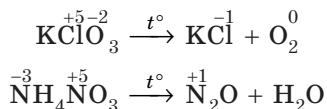
Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают 3 типа окислительно-восстановительных реакций.

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции. В этих реакциях элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав молекул различных веществ. Примерами данного типа реакций являются

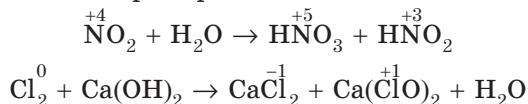


2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции. В этих реакциях элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав одного вещества. Например:



К этому типу ОВР относятся многие реакции термического разложения веществ.

3. Реакции самоокисления-самовосстановления, называемые также реакциями **диспропорционирования**. Это ОВР, при протекании которых один и тот же элемент, находящийся в промежуточной степени окисления, и окисляется и восстанавливается. Часть атомов данного элемента отдает электроны другой части атомов этого же элемента. Например:



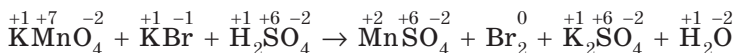
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Особенностью многих ОВР является то, что при составлении их уравнений метод простого подбора коэффициентов оказывается непродуктивным. Поэтому обычно используется специальный метод нахождения коэффициентов — **метод электронного баланса**. В основе его лежит следующее правило: **общее число электронов, которые отдают атомы-восстановители, должно быть равно общему числу электронов, которые присоединяют атомы-окислители**.

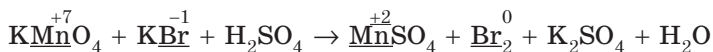
Рассмотрим применение метода электронного баланса на примере реакции, которая выражается следующей схемой:



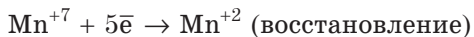
а) Определим степени окисления всех элементов в молекулах исходных веществ и продуктов реакции:



б) Подчеркнем символы элементов, которые изменяют степени окисления в ходе реакции:

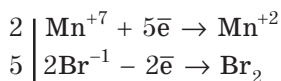


в) Составим уравнения процессов окисления и восстановления:



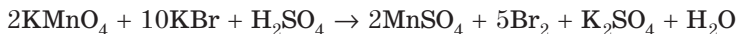
Обратите внимание, что в левой части уравнения процесса окисления взято два атома брома, так как продуктом окисления является двухатомная молекула брома Br_2 .

г) Находим множители для уравнений процессов окисления и восстановления, при умножении на которые числа отданных и присоединенных электронов будут равны. Так как наименьшим общим кратным чисел «5» и «2» является «10», то уравнение процесса восстановления нужно умножить на «2», а уравнение процесса окисления — на «5»:



Два атома Mn^{+7} присоединяют 10 электронов, а 10 атомов Br^{-1} отдают 10 электронов, т. е. выполняется основное правило метода электронного баланса.

- д) Найденные множители запишем как коэффициенты перед формулами веществ, которые содержат элементы, участвующие в процессах окисления и восстановления:



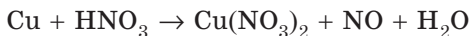
- е) После этого уравниваем числа атомов элементов, которые не изменяют степени окисления. В данном случае это атомы калия, серы, водорода и кислорода.



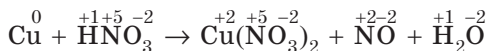
Обычно числа атомов водорода и кислорода уравнивают в последнюю очередь. Во многих случаях равенство чисел атомов кислорода в левой и в правой частях уравнения ОВР свидетельствует о том, что это уравнение составлено правильно (в составленном уравнении 40 атомов кислорода и в левой, и в правой частях).

Рассмотрим некоторые более сложные примеры составления уравнений ОВР.

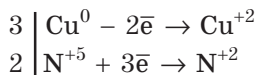
Составим уравнение реакции, которая протекает по следующей схеме:



Определим степени окисления всех элементов и подчеркнем символы элементов, которые изменяют свои степени окисления:

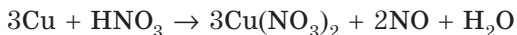


Составим уравнения процессов окисления и восстановления и найдем множители, на которые нужно умножить эти уравнения:

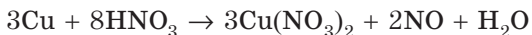


Обратите внимание, что **не все** атомы азота, которые входят в состав HNO_3 , изменяют свою степень окисления: часть атомов азота без изменения степени окисле-

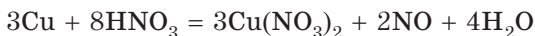
ния переходит в молекулы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Поэтому найденные методом электронного баланса коэффициенты напишем перед всеми формулами, содержащими Cu и N, кроме формулы HNO_3 :



Коэффициент перед формулой HNO_3 равен общему числу атомов азота в правой части уравнения, т. е. равен 8 (из них 6 атомов, которые не изменяют степень окисления):



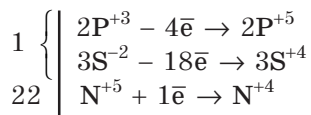
В последнюю очередь уравниваем числа атомов водорода и кислорода:



В некоторых ОВР более двух элементов изменяют свои степени окисления. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:



Два элемента — фосфор и сера — в ходе этой реакции окисляются, один элемент — азот — восстанавливается:



Общее число электронов, которые участвуют в процессах окисления, равно 22; в процессе восстановления участвует 1 электрон. Поэтому общий множитель для двух уравнений процессов окисления равен 1, а множитель для уравнения процесса восстановления равен 22. Запишем эти множители в качестве коэффициентов перед формулами соответствующих веществ:



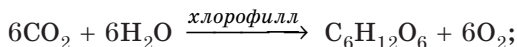
В заключение уравниваем числа атомов водорода и кислорода:



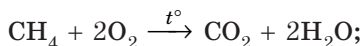
Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и практической деятельности человека

Большинство химических процессов, протекающих в природе и осуществляемых человеком в его практической деятельности, представляют собой окислительно-восстановительные реакции. В качестве примера можно привести следующие процессы:

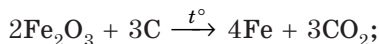
а) процесс фотосинтеза:



б) горение природного газа:



в) получение металлов из руд, например, железа:



г) синтез аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Вопросы и упражнения

1. Чем — окислителем или восстановителем — следует действовать на исходное вещество, чтобы осуществить следующие превращения:

- а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow \text{P}$; б) $\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{SiO}_2$;
в) $\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_3$; г) $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4$;
д) $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{CrCl}_3$?

2. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждое из следующих превращений:

- а) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$;
б) $\text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$;
в) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
д) $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
е) $\text{S} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$?

Составьте уравнения всех реакций методом электронного баланса.

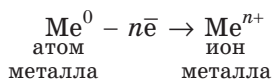
3. Допишите формулы веществ, которые пропущены в схемах реакций, и составьте уравнения методом электронного баланса:

- а) $\text{KNO}_2 + \dots + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{NO} + \dots + \dots$
б) $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \dots \longrightarrow \dots + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
в) $\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots + \dots$
г) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

4. Даны вещества: S; SO_2 ; H_2O_2 . Для каждого вещества напишите два уравнения реакций, в одной из которых оно играет роль окислителя, а в другой — восстановителя.

1.4.2. Электрохимический ряд напряжений металлов

Как уже отмечалось в 1.1.7, атомы большинства металлов имеют на внешнем электронном слое от 1 до 3-х электронов и более или менее легко отдают их другим атомам, вступая в химические реакции с различными окислителями (эти реакции будут подробно рассмотрены в разделе 2.2 «Химия металлов и их важнейших соединений»). Таким образом, металлы являются **восстановителями**:



Способность атомов металлов отдавать электроны зависит от совокупности ряда факторов (заряд ядра, количество валентных электронов, удаленность их от ядра атома и др.), поэтому восстановительная активность металлов существенно различается.

Сравнительную характеристику активности металлов можно получить на основании их положения в периодической системе элементов. В начале каждого периода находятся металлы с высокой восстановительной способностью; затем происходит ее снижение, особенно резкое в малых периодах и нечетных рядах больших периодов. Это обусловлено тем, что в периодах слева направо заряды ядер атомов увеличиваются, радиусы атомов уменьшаются и, следовательно, усиливается притяжение валентных электронов к ядру.

В главных подгруппах восстановительная активность металлов увеличивается по мере роста номера периода, т. е. сверху вниз. Это объясняется увеличением радиуса атома, следовательно, удалением валентных электронов от ядра и ослаблением их взаимного притяжения. Например, у атома лития единственный валентный электрон находится на втором энергетическом уровне, а у атома цезия — на шестом. Естественно, что по мере удаления от ядра легкость отдачи электрона увеличивается, и, следовательно, восстановительная способность атома усиливается.

Таким образом, к наиболее активным восстановителям относятся металлы главных подгрупп I и II групп (за исключением бериллия), т. е. первые два элемента каждого периода (кроме первого).

Большинство химических реакций происходит в водных растворах электролитов. Восстановительная способность металлов в этих условиях определяется не только строением их атомов, но и рядом других факторов.

Поверхность металла, помещенного в водный раствор его соли, находится в соприкосновении с молекулами воды и катионами соли. Между ними происходят сложные взаимодействия, вызывающие либо переход ионов Me^{n+} с поверхности металла в близлежащий слой раствора (для активных металлов), либо, наоборот, осаждение катионов металла из раствора на поверхность металла (для неактивных металлов). В результате **поверхность металла приобретает тот или иной электрический заряд относительно прилегающего слоя раствора** (рис. 24).

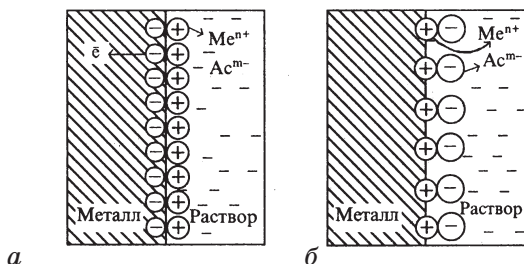
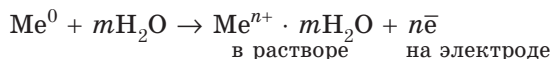


Рис. 24. Возникновение электрического заряда на поверхности металла в растворе его соли:

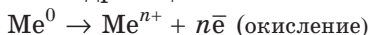
а) поверхность металла заряжается отрицательно (для активных металлов); б) поверхность металла заряжается положительно (для неактивных металлов)

Величина и знак этого заряда для разных металлов зависят от способности к отдаче электронов, а также от способности образуемых при этом катионов металла взаимодействовать с водой, т. е. гидратироваться.

Если металл является активным восстановителем (т. е. легко теряет электроны), то под действием диполей воды, содержащихся в растворе, некоторая часть атомов металла оставляет свои электроны на электроде и в виде гидратированных ионов переходит в раствор:

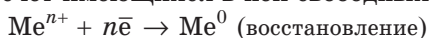


Или без учета гидратации ионов:



В результате этого процесса металлическая пластинка заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней, и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно, как это показано на рис. 24, а.

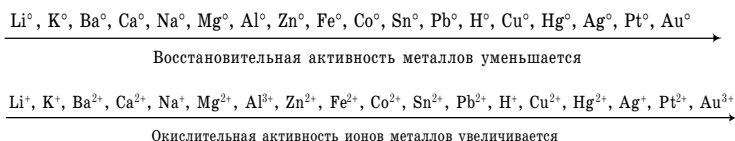
Если сам металл является слабым восстановителем, то его ионы, содержащиеся в растворе соли, являются сильными окислителями. Некоторая часть этих ионов подходит к поверхности металлической пластины и восстанавливается за счет имеющихся в ней свободных электронов:



В результате осаждения катионов пластина металла заряжается положительно и притягивает к себе отрицательно заряженные анионы. Поэтому прилегающий к пластине слой раствора заряжается отрицательно, как это показано на рис. 24, б.

Разность потенциалов на границе металл—раствор, называется **электродным потенциалом** (E^0)*. Электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода**, потенциал которого принимают равным нулю. Например, электродный потенциал лития равен $-3,05\text{В}$, а золота $+1,50\text{В}$.

Металлы, расположенные в порядке увеличения алгебраического значения электродных потенциалов, образуют **электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов)**:



(Более полный ряд напряжений приведен на форзаце книги.)

* При измерении электродных потенциалов металлы погружают в раствор, в котором концентрация катионов металлов $[\text{Me}^{n+}] = 1$ моль/л.

** Стандартный водородный электрод — это пластина из платины, которая насыщена газообразным водородом (водород растворяется в платине) и помещена в раствор кислоты с $[\text{H}^+] = 1$ моль/л. На поверхности этого электрода протекает обратимый процесс: $\text{H}_2^0 - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$.

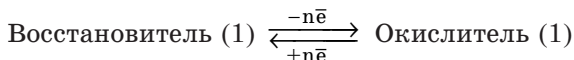
Подчеркнем еще раз, что приведенный ряд характеризует восстановительную активность металлов **в водных растворах электролитов**.

Положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не вполне соответствует их положению в периодической системе элементов (ПСЭ), поскольку на величину электродного потенциала влияет не только энергия отрыва электронов от отдельных изолированных атомов, но и энергия, которая тратится на разрушение кристаллической решетки, а также энергия, которая выделяется при гидратации ионов.

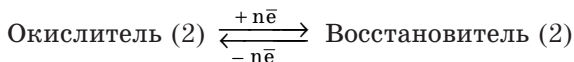
Например, в соответствии с положением в ПСЭ, Na — более активный металл, чем Li. Однако $E_{\text{Li}}^0 < E_{\text{Na}}^0$, т. е. в водных растворах литий проявляет большую восстановительную активность, чем натрий. Это объясняется тем, что энергия гидратации ионов лития Li^+ значительно больше энергии гидратации ионов Na^+ , поэтому процесс образования гидратированных ионов лития ($\text{Li} + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O} + \bar{e}$) является энергетически более выгодным, чем процесс образования гидратированных ионов натрия.

1.4.3. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов

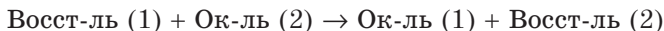
Любой атом-восстановитель, отдавая в ходе ОВР электроны, превращается в атом-окислитель, поскольку возможен обратный процесс:



Аналогично, любой атом-окислитель, присоединяя электроны, превращается в атом-восстановитель:



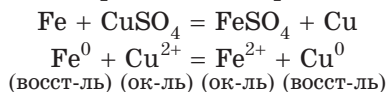
Таким образом, любая ОВР может быть представлена следующей схемой:



Слева направо ОВР может протекать **самопроизвольно**, если восстановитель (1) является более сильным, чем восстановитель (2), а окислитель (2) — более сильным, чем окислитель (1), т. е. более сильные окислитель и вос-

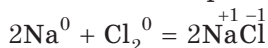
становитель взаимодействуют друг с другом с образованием менее сильных окислителя и восстановителя.

Например, самопроизвольно протекает реакция:



поскольку, согласно положению в электрохимическом ряду напряжений, Fe^0 — более активный восстановитель, чем Cu^0 , а Cu^{2+} — более активный окислитель, чем Fe^{2+} . В обратном же направлении ($\text{FeSO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{CuSO}_4$) реакция самопроизвольно не протекает.

Еще один пример. Самопроизвольно происходит реакция между металлическим натрием и хлором:



так как Na^0 — более активный восстановитель, чем Cl^- , а атомы хлора, входящие в состав молекулы Cl_2 , — более активные окислители, чем ионы натрия Na^+ . Обратная реакция (т. е. распад NaCl на Na и Cl_2), как известно, самопроизвольно не протекает.

Значит ли это, что для рассмотренных и других ОВР протекание обратных реакций в принципе невозможно? Нет, невозможно лишь самопроизвольное протекание этих реакций.

Многие ОВР, не протекающие самопроизвольно, можно осуществлять путем **электролиза**, т. е. под действием энергии электрического тока.

Из теории электролитической диссоциации известно, что в водных растворах и в расплавах вещества-электролиты диссоциируют на ионы. Если в раствор или расплав электролита опустить электроды и подключить их к источнику постоянного тока, то хаотическое движение ионов сменяется направленным: положительно заряженные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательно заряженные ионы (анионы) — к аноду (рис. 25). Источник тока играет роль «электронного насоса», нагнетающего электроны на катод и удаляющего их с анода.

Поэтому на катоде катионы принимают электроны и восстанавливаются; на аноде анионы отдают электроны и окисляются. Таким образом, процессы окисления и восстановления оказываются пространственно разделен-

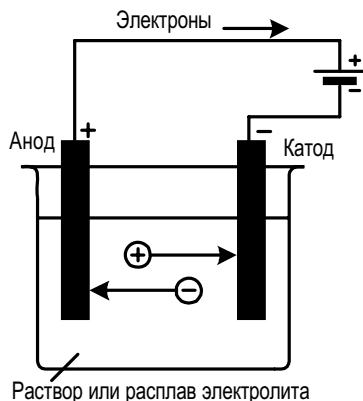


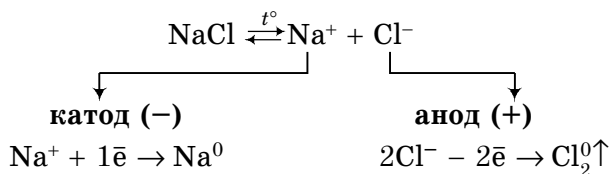
Рис. 25. Схема электролизера

ными: процесс окисления является **анодным процессом**, а процесс восстановления — **катодным**. В целом же, в процессе электролиза осуществляется та или иная окислительно-восстановительная реакция.

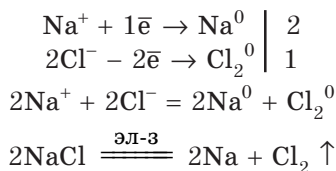
Процессы электролиза в расплавах и в водных растворах электролитов имеют существенные различия. В расплавах в окислительно-восстановительных процессах на электродах принимают участие **только ионы электролита**. В водных растворах в процессах на катоде и аноде, кроме ионов электролита, могут принимать участие и молекулы воды.

Электролиз расплавов электролитов

В качестве примера рассмотрим **электролиз расплава хлорида натрия**. Под действием электрического тока имеющиеся в расплаве ионы Na^+ мигрируют к катоду, присоединяют электроны и восстанавливаются. Ионы Cl^- мигрируют к аноду, где отдают свои электроны и окисляются. Данный процесс схематически отображен ниже:



Суммарное уравнение реакции электролиза:



В результате процесса электролиза хлорид натрия разлагается на простые вещества — металлический натрий и газообразный хлор. Ни при каких других условиях, кроме электролиза, разложение хлорида натрия не происходит.

При электролизе расплавов солей на катоде всегда осуществляется процесс восстановления ионов металла, независимо от положения данного металла в электрохимическом ряду активности металлов.

Рассмотренный пример позволяет сформулировать общее определение электролиза:

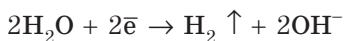
● *Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.*

Сущность электролиза состоит в том, что за счет электрической энергии осуществляется химическая реакция, которая не может протекать самопроизвольно.

Электролиз водных растворов электролитов

Электролиз водных растворов электролитов представляет собой значительно более сложный процесс, так как кроме ионов самого электролита в окислительно-восстановительных процессах на электродах принимают участие молекулы воды.

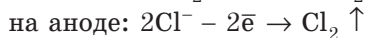
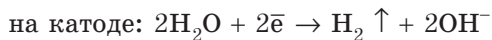
В качестве примера рассмотрим процесс электролиза водного раствора хлорида натрия. В отличие от ранее рассмотренного электролиза расплава NaCl, в данном случае на катоде **восстановление ионов Na^+ не происходит**. Молекулы воды восстанавливаются легче, поэтому протекает следующий катодный процесс:



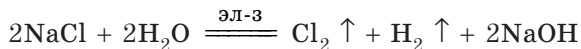
Полярные молекулы воды, находящиеся вблизи катода, ориентируются к нему положительными полюсами, на которых находятся ионы водорода H^+ . Они принимают электроны и превращаются в атомы H^0 , которые соединяются попарно, и в результате выделяется газообразный водород, а ионы OH^- остаются в растворе.

На аноде происходит окисление ионов Cl^- , так как молекулы воды окисляются труднее. Анодный процесс протекает так же, как и в случае электролиза расплава хлорида натрия.

Схема электролиза:



в молекулярном виде:



При электролизе водных растворов различных солей окислительно-восстановительные процессы на катоде и аноде зависят от окислительной способности катионов металла и характера аниона соли. Для определения результатов электролиза водных растворов существуют следующие правила.

Процесс на катоде зависит от положения металла в электрохимическом ряду металлов.

1. Если катион электролита находится в начале ряда напряжений (по Al включительно), то на катоде идет процесс восстановления воды (выделяется $H_2 \uparrow$). Катионы металла не восстанавливаются, остаются в растворе.
2. Если катион электролита находится в ряду напряжений между алюминием и водородом, то на катоде восстанавливаются одновременно и ионы металла, и молекулы воды.
3. Если катион электролита находится в ряду напряжений после водорода, то на катоде идет только процесс восстановления ионов металла.

4. Если в растворе находится смесь катионов разных металлов, то первыми восстанавливаются катионы металла, расположенного правее в электрохимическом ряду напряжений.

Рассмотренные правила сведены в табл. 17.

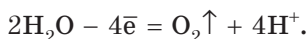
Таблица 17

Катодные процессы в водных растворах солей

Электрохимический ряд напряжений металлов			
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Pb	H ₂	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Me^{n+} не восстанавливаются $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ Одновременно идут оба процесса		$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$ Молекулы воды не восстанавливаются

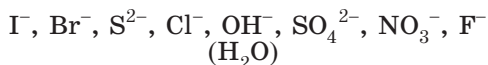
Процесс на аноде зависит от природы аниона.

1. При электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде идет процесс окисления аниона. Молекулы воды не принимают участия в анодном процессе.
2. При электролизе растворов солей, имеющих кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.), а также фторидов (F^-) на аноде идет процесс окисления воды:



Анионы солей в этом случае не принимают участия в анодном процессе.

По способности окисляться анионы располагаются в следующем порядке:



$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
восстановительная активность уменьшается

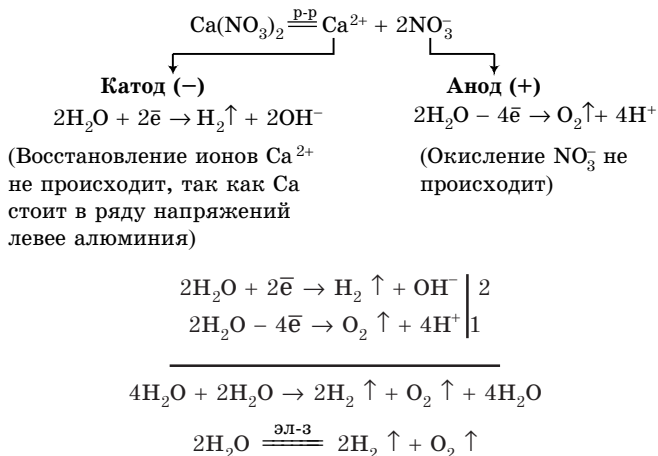
Электролиз широко используют в промышленности для выделения и очистки металлов, получения щелочей, хлора, водорода.

Рассмотрим несколько типичных примеров электролиза.

Электролиз водного раствора нитрата меди (II)

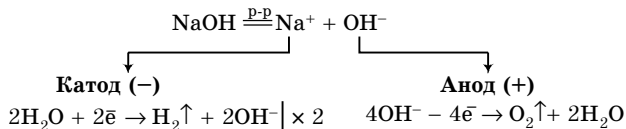


Электролиз водного раствора нитрата кальция

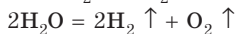
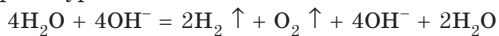


Таким образом, молекулы соли вообще не принимают участия в процессе электролиза; в сущности, в данном случае происходит электролиз воды. Соль добавляется для повышения электропроводности воды.

Электролиз водного раствора гидроксида натрия



Суммарные уравнения:



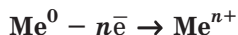
Таким образом, и в этом случае происходит электролиз воды.

Электролиз с растворимым анодом

Выше были рассмотрены примеры электролиза с так называемыми **инертными электродами**, т. е. электродами, материал которых не участвует в электродных процессах. Инертные (нерастворимые) электроды изготавливают из угля, графита, платины и других благородных металлов.

Особым случаем электролиза является электролиз с растворимым анодом. Растворимые аноды изготавливают из меди, серебра, цинка, никеля, железа и других металлов.

Растворимый анод при электролизе подвергается окислению:



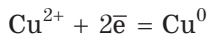
Образующиеся ионы металла переходят в раствор. Этот процесс требует меньших затрат энергии, чем процесс окисления любых анионов или молекул воды. Поэтому именно этот процесс является основным анодным процессом.

Перешедшие в раствор катионы металла Me^{n+} перемещаются к катоду и могут принять участие в катодном процессе.

Примером электролиза с растворимым анодом может служить **электролиз раствора CuSO_4 с медными электродами**. На аноде происходит процесс окисления меди:



Этот процесс происходит легче, чем окисление ионов SO_4^{2-} или молекул воды. Перешедшие в раствор ионы меди перемещаются к катоду, на котором происходит процесс их восстановления:



Таким образом, электролиз сводится к переносу меди с анода на катод. Электролиз раствора медного купороса с анодом из меди используют для ее электрохимической

очистки (рафинирования). В этом случае катоды изготавливают из рафинированной меди, а анодами является черновая медь, содержащая примеси (рис. 26). В процессе электролиза медный анод растворяется, и содержащиеся в нем примеси окисляются и переходят в раствор или выпадают на дно электролизера в виде осадка, а чистая медь осаждается на катоде.

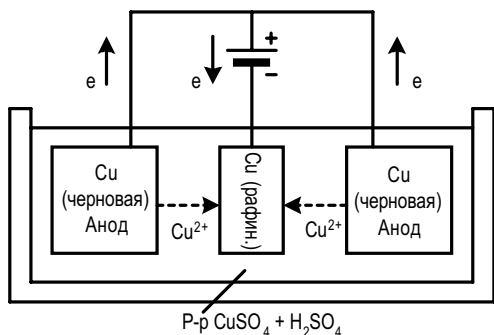


Рис. 26. Электрохимическое рафинирование меди

жащиеся в нем примеси окисляются и переходят в раствор или выпадают на дно электролизера в виде осадка, а чистая медь осаждается на катоде.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Установите соответствие между формулой соли и уравнением процесса, протекающего на аноде при электролизе ее водного раствора:

СОЛЬ	АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС
1) хлорид калия	А) $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$
2) сульфат меди (II)	Б) $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
3) нитрат серебра (I)	В) $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$
4) бромид алюминия	Г) $2\text{Br}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}_2^0$
	Д) $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
	Е) $2\text{NO}_3^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$

2. Установите соответствие между продуктами электролиза водного раствора соли и формулой этой соли:

ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА	ФОРМУЛА СОЛИ
1) водород, хлор	А) CuCl_2
2) медь, кислород	Б) CuSO_4
3) водород, кислород	В) NaCl
4) хлор, медь	Г) Na_2SO_4

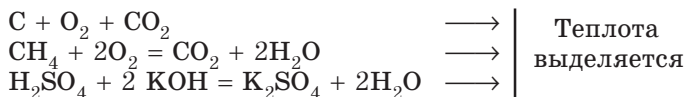
3. Даны соли: KBr ; CuSO_4 ; CuBr_2 ; KNO_3 . Для какой из этих солей продукты электролиза ее расплава и водного раствора идентичны?

4. При электролизе водного раствора сульфата меди (II) на инертном аноде выделилось 5,6 л кислорода (н. у.). Сколько граммов меди осадилось при этом на катоде?
5. При электролизе водного раствора хлорида цинка на катоде выделилось 13 г цинка и 2,24 л водорода (н. у.). Какой объем хлора (н. у.) выделился при этом на аноде?

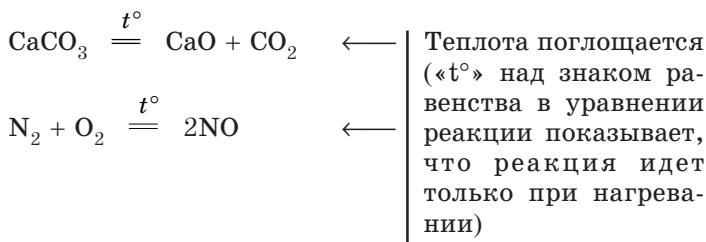
1.4.4. Тепловые эффекты химических реакций

Химические реакции, как правило, протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде **теплоты**.

Например, горение угля (C) и природного газа (CH_4), взаимодействие кислот со щелочами сопровождаются выделением большого количества теплоты:



Наоборот, для разложения карбоната кальция, образования оксида азота (II) необходим приток энергии — эти реакции идут с поглощением теплоты:



● *Химические реакции, в результате которых теплота выделяется, называются экзотермическими.*

● *Химические реакции, в результате которых теплота поглощается, называются эндотермическими.*

Количество теплоты, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты, называется **термохимией**.

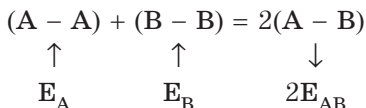
В термохимии тепловой эффект реакции обозначается символом Q (кю) и выражается в килоджоулях (кДж) или килокалориях (ккал):

$$1 \text{ ккал} = 4,187 \text{ кДж.}$$

Для экзотермических реакций $Q > 0$, для эндотермических реакций $Q < 0$.

В каких же случаях теплота выделяется, а в каких — поглощается в ходе реакций?

При протекании любой химической реакции происходит разрыв химических связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей в молекулах продуктов реакции. Разрыв химических связей сопровождается поглощением определенного количества энергии; образование химических связей — ее выделением. В зависимости от соотношения этих количеств в результате реакции энергия выделяется или поглощается. В ходе реакции $A_2 + B_2 = 2AB$ разрываются химические связи в молекулах A_2 и B_2 и образуются новые связи в молекуле AB :



E_A — энергия, которая поглощается при разрыве связи в молекуле A_2 ; E_B — энергия, которая поглощается при разрыве связи в молекуле B_2 ; E_{AB} — энергия, которая выделяется при образовании связи в молекуле AB .

Если $2 \cdot E_{AB} > (E_A + E_B)$, то в результате реакции энергия выделяется. Запас энергии исходных веществ больше, чем запас энергии продуктов реакции. Избыточное количество внутренней энергии высвобождается в ходе реакции и выделяется в виде теплоты.

Если $2 \cdot E_{AB} < (E_A + E_B)$, то в результате реакции энергия поглощается. Это свидетельствует о том, что запас энергии исходных веществ меньше, чем запас энергии продуктов реакции. Для образования новых веществ необходим приток энергии — энергия поглощается в виде теплоты.

Таким образом, тепловой эффект реакции можно описать через изменение запаса энергии исходных веществ и продуктов реакции.

В курсе физики вы познакомились с законом сохранения энергии, утверждающим, что энергия не возникает

ет из ничего и не исчезает бесследно. Это всеобщий закон природы, он применим ко всем явлениям, в том числе и химическим.

Выделение теплоты в ходе реакции свидетельствует о том, что еще до реакции вещества обладали определенным количеством энергии. Такая форма энергии, которая в скрытом виде содержится в веществе, называется **внутренней энергией вещества (U)**.

Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной энергии. **Кинетическая энергия** — это энергия движения частиц. **Потенциальная энергия** определяется силами притяжения и отталкивания между частицами.

Каждое вещество обладает определенным запасом **внутренней энергии**. Превращения веществ приводят к изменению их внутренней энергии и сопровождаются выделением или поглощением теплоты, как это показано на рис. 27.

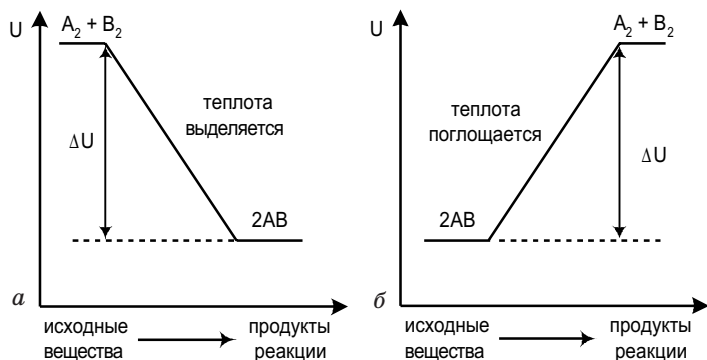


Рис. 27. Изменение внутренней энергии веществ в ходе: а — экзотермической реакции; б — эндотермической реакции

Согласно закону сохранения энергии, если к какой-либо системе подводят теплоту (Q), то она расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.4.1)$$

где $\Delta U = \Delta U_2 - \Delta U_1$, т. е. разность внутренних энергий конечного и начального состояния системы.

Если речь идет о системе, в которой протекает химическая реакция, то ΔU — это разность внутренних энергий продуктов реакции и исходных веществ.

Для химических реакций под работой против внешних сил, в основном, подразумевается работа против внешнего давления (например, работа расширения).

Химические реакции обычно протекают в открытых сосудах, т. е. при постоянном давлении (p). При $p = \text{const}$ работа равна произведению давления на изменение объема в системе (ΔV):

$$A = p \cdot \Delta V = p(V_2 - V_1), \quad (1.4.2)$$

где V_2 и V_1 — объемы продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Таким образом, тепловой эффект химической реакции, протекающей **при постоянном давлении**, выражается следующим образом:

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.4.3)$$

Если обозначить $U + pV$ через H , то это выражение примет вид:

$$Q = H_2 - H_1 \quad (1.4.4)$$

Величина H называется **энтальпией**.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует **энергетическое состояние вещества** (теплосодержание).

Согласно уравнению 1.4.4, изменение энтальпии продуктов реакции по сравнению с энтальпией исходных веществ равно поглощенному или выделившемуся количеству теплоты.

Для химических реакций изменение энтальпии равно разности между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{прод.}} - \sum H_{\text{исх.}} \quad (1.4.5)$$

Так, для реакции $A_2 + B_2 = 2AB$

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = 2H_{AB} - (H_{A_2} + H_{B_2}),$$

где H_{AB} — энтальпия 1 моль вещества AB , H_{A_2} — энтальпия 1 моль вещества A_2 , H_{B_2} — энтальпия 1 моль вещества B_2 .

Понятно, что для экзотермических реакций

$$\Delta H_{\text{р-ции}} < 0,$$

так как сумма энтальпий продуктов реакции меньше суммы энтальпий исходных веществ, а для эндотермических реакций $\Delta H_{\text{р-ции}} > 0$.

Принимая во внимание, что в термохимии тепловой эффект реакции Q считается положительным для экзотермических реакций и отрицательным — для эндотермических, уравнение 1.4.4 следует записать так:

$$\Delta H = -Q \quad (1.4.6)$$

Следовательно, для экзотермических реакций: $Q > 0$, $\Delta H < 0$; для эндотермических реакций: $Q < 0$, $\Delta H > 0$.

ΔH , как и Q , называется тепловым эффектом реакции и измеряется в тех же единицах (кДж или ккал).

Тепловые эффекты реакций (ΔH) зависят от условий протекания реакций. Обычно тепловые эффекты измеряются при давлении 1 атм., или 101325 Па (паскаль), и температуре 25 °С, или 298 К. Эти условия называются **стандартными**. Тепловые эффекты, измеренные при стандартных условиях, называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают символом ΔH^0 .

Уравнения химических реакций, в которых записывается величина теплового эффекта, называются термохимическими. Величина теплового эффекта (Q) указывается в правой части уравнения со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции. В термохимических уравнениях можно указывать и изменение энтальпии. Величина ΔH записывается после уравнения реакции и имеет знак, противоположный знаку Q . В термохимических уравнениях надо указывать агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции: ж — жидкое, г — газообразное, тв — твердое. Это объясняется тем, что тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ.

В термохимических уравнениях тепловой эффект реакции относится к молярным количествам исходных веществ и продуктов реакции.

Коэффициенты перед формулами веществ в термохимических уравнениях показывают число молей соответствующих веществ. В термохимических уравнениях можно применять дробные коэффициенты.

Например, термохимическое уравнение образования аммиака записывается так: $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г}) + 92 \text{ кДж}$.

В этом уравнении записана величина теплового эффекта Q . Так как $Q = -\Delta H$, то для этой же реакции термохимическое уравнение можно записать и в другом виде:

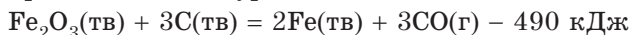


или:



Тепловой эффект, указанный в последнем уравнении, представляет собой теплоту образования 1 моля NH_3 из простых веществ.

Термохимическое уравнение

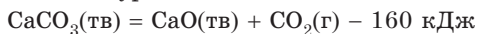


показывает, что при восстановлении 1 моля оксида железа (III) углеродом до свободного железа поглощается 490 кДж теплоты.

Зная термохимическое уравнение реакции, можно рассчитать количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при участии в реакции любой массы или любого количества вещества. С другой стороны, зная количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при участии определенной массы (количества) реагента или продукта, можно составить термохимическое уравнение реакции. Рассмотрим это на примерах.

Типовая задача № 59

Реакция разложения карбоната кальция выражается термохимическим уравнением:



Какое количество теплоты поглощается при разложении 5 кг CaCO_3 ?

Решение

Молярная масса карбоната кальция

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$$

При разложении 100 г CaCO_3 поглощается 160 кДж; при разложении 5000 г CaCO_3 поглощается x кДж. Составляем пропорцию:

$$100 \text{ г} — 160 \text{ гДж}$$

$$5000 \text{ г} — x,$$

$$\text{откуда } x = \frac{5000 \cdot 100}{100} = 8000 \text{ кДж}.$$

Типовая задача № 60

По термохимическому уравнению синтеза аммиака $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г}) + 92 \text{ гДж}$ рассчитайте, сколько теплоты выделяется при образовании 1 м³ аммиака (н. у.).

Решение

92 кДж теплоты выделяется при образовании 2 молей аммиака, т. е. 44,8 л NH_3 .

Составляем пропорцию:

$$44,8 \text{ л} \text{ — } 92 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ л} \text{ — } x,$$

$$\text{откуда } x = \frac{1000 \cdot 92}{44,8} \approx 2054 \text{ кДж.}$$

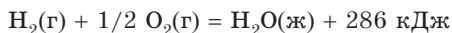
Типовая задача № 61

Составьте термохимическое уравнение образования воды из простых веществ, если известно, что при образовании 9 г жидкой H_2O выделяется 143 кДж теплоты.

Решение

Молярная масса воды $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$. Если при образовании 9 г H_2O выделяется 143 кДж теплоты, то при образовании 18 г выделится соответственно в два раза больше, т. е. 286 кДж.

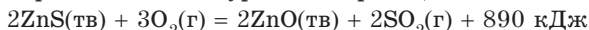
Следовательно, термохимическое уравнение можно записать так:



или:

**Типовая задача № 62**

Рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сжигании 29,1 г сульфида цинка в 33,6 л воздуха (н. у.), если термохимическое уравнение реакции:



(При расчете объемную долю кислорода в воздухе примите равной 20%.)

Решение

Определим данные по условию задачи количества взаимодействующих веществ:

$$n(\text{ZnS}) = m(\text{ZnS}) / M(\text{ZnS}) = 29,1 \text{ г} / 97 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = V(\text{возд.}) \cdot \varphi(\text{O}_2) = 33,6 \text{ л} \cdot 0,2 = 6,72 \text{ л}$$

$$n(\text{O}_2) = V(\text{O}_2) / V_M = 6,72 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,3 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции, требующееся для сжигания 0,3 моль ZnS количество кислорода равно:

$n'(\text{O}_2) = 3/2 \cdot n(\text{ZnS}) = 3/2 \cdot 0,3 \text{ моль} = 0,45 \text{ моль}$
 $n'(\text{O}_2) > n(\text{O}_2)$, следовательно, кислород дан в недостатке, и по его количеству следует рассчитывать тепловой эффект.

Составляем пропорцию:

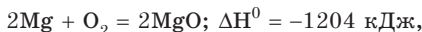
$$3 \text{ моль } \text{O}_2 \text{ — } 890 \text{ кДж}$$

$$0,3 \text{ моль } \text{O}_2 \text{ — } x,$$

$$\text{откуда } x = \frac{0,3 \cdot 890}{3} = 89 \text{ кДж.}$$

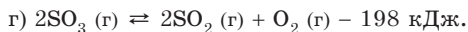
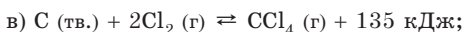
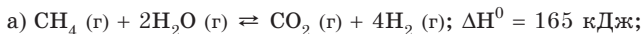
Вопросы, упражнения и задачи

1. При сжигании 128 г серы выделилось 1188 кДж теплоты. Чему равна теплота образования оксида серы (IV)?
2. При взаимодействии 2,8 л (н. у.) фтора с литием, взятым в избытке, выделилось 154 кДж теплоты. Чему равна теплота образования фторида лития?
3. Теплота образования сульфида натрия равна 372 кДж/моль. Какое количество теплоты выделяется при взаимодействии 4,6 г натрия с избытком серы?
4. В реакции, протекающей в соответствии с термохимическим уравнением



выделилось 1806 кДж теплоты. Какая масса магния вступила в реакцию?

5. Теплота образования оксида лития равна 599 кДж/моль. Какое количество теплоты выделяется при окислении 0,5 моль лития до оксида в избытке кислорода?
6. Напишите уравнения двух окислительно-восстановительных реакций, одна из которых является экзотермической, а другая — эндотермической.
7. Напишите уравнения двух экзотермических реакций, одна из которых является окислительно-восстановительной, а другая протекает без переноса электронов.
8. Классифицируйте следующие реакции по тепловому эффекту:



1.4.5. Скорость химических реакций

Учение о скоростях химических реакций называется **химической кинетикой**.

Рассмотрим некоторые понятия, которые используются в химической кинетике.

Система в химии — рассматриваемое вещество или совокупность реагирующих веществ.

Фаза — часть системы, которая отделена от других частей **поверхностью раздела**.

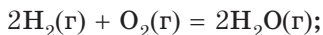
Системы, которые состоят из одной фазы, называются **гомогенными**, или **однородными**. Примерами гомогенных систем являются газовые смеси, растворы.

Системы, которые состоят из двух или нескольких фаз, называются **гетерогенными**, или **неоднородными**. Гетерогенными системами являются смеси твердых веществ, газ + твердое вещество, жидкость + твердое вещество.

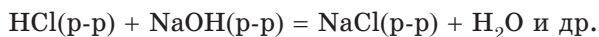
Химические реакции, которые протекают в гомогенных системах, называются **гомогенными реакциями**. **Гетерогенные реакции** — это химические реакции в гетерогенных системах. Гомогенные реакции протекают **во всем объеме** реакционной смеси. Гетерогенные реакции происходят **на поверхности раздела фаз**.

Примерами гомогенных реакций являются:

а) горение водорода в кислороде



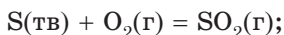
б) нейтрализация соляной кислоты водным раствором гидроксида натрия



Очевидно, что эти реакции протекают во всем объеме реакционной системы.

Примерами гетерогенных реакций являются:

а) горение серы в кислороде



б) взаимодействие цинка с соляной кислотой



Первая из этих реакций протекает на поверхности серы, вторая — на поверхности цинка.

Определение понятия «скорость реакции»

Понятие «скорость гомогенной химической реакции» непосредственно связано с понятием «концентрация вещества».

● *Концентрация вещества (C) — это отношение количества вещества (n) к объему системы (V):*

$$C = \frac{n}{V} \text{ (моль/л)} \quad (1.4.7)$$

Концентрация газообразного вещества показывает число молей этого вещества в 1 л занимаемого им сосуда; концентрация растворенного вещества — это число молей этого вещества в 1 л раствора (т. е. это уже знакома нам молярная концентрация).

● *Скорость гомогенной химической реакции равна изменению концентрации какого-либо из веществ, участвующих в реакции, в единицу времени.*

Скорость химической реакции можно определять по изменению концентрации любого реагента и любого продукта.

Математически скорость гомогенной реакции ($v_{\text{гом.}}$) выражается следующим образом:

$$v_{\text{гом.}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right), \quad (1.4.8)$$

где C_1 — концентрация какого-либо участника реакции в момент времени t_1 ; C_2 — концентрация этого же вещества в момент времени t_2 .

Знак «−» в этом уравнении ставится в том случае, если C — концентрация одного из **исходных веществ**, поскольку для исходных веществ $\Delta C < 0$, а скорость должна быть величиной положительной.

Графически изменение концентрации одного из исходных веществ (A) и концентрации одного из продуктов реакции (D) для реакции $A + B = C + D$ показано на рис. 28.

● *Скоростью гетерогенной реакции ($v_{\text{гет}}$) называется количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единицу поверхности раздела фаз S:*

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t} \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right) \quad (1.4.9)$$

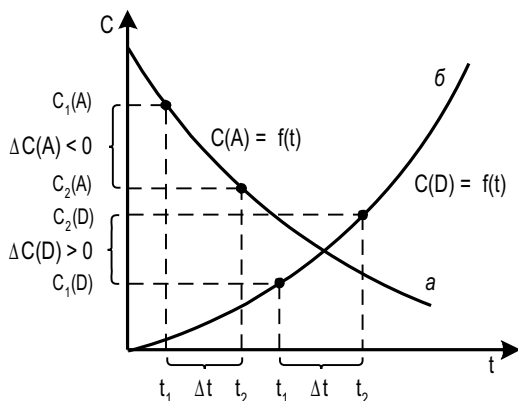


Рис. 28. Изменение концентраций исходного вещества (а) и продукта реакции (б) во времени

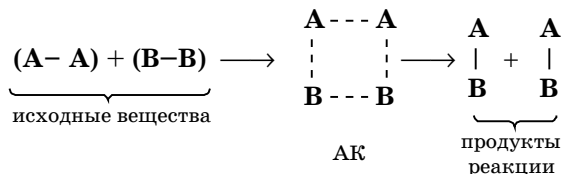
Кроме тех факторов, которые будут рассмотрены далее, на скорость гетерогенных реакций влияют также:

- величина поверхности раздела фаз (с увеличением поверхности раздела фаз скорость гетерогенных реакций увеличивается);
- скорость подвода реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и скорость отвода от нее продуктов реакции.

Механизм химических реакций.

Понятие об энергии активации

Большинство химических реакций протекает через образование так называемого **активированного комплекса** (АК), в котором связи в молекулах исходных веществ ослаблены, и уже частично сформированы новые связи:



Для образования АК молекулы исходных веществ должны обладать определенной энергией, которая называется

ся **энергией активации**. Согласно молекулярно-кинетической теории, разные молекулы одного вещества при данной температуре имеют разную энергию. Молекулы, энергия которых больше или равна энергии активации, называются **активными молекулами**, и именно они могут вступать в химическую реакцию. Столкновения молекул с меньшей энергией оказываются неэффективными.

Очевидно, что чем больше активных молекул, тем больше скорость реакции.

Энергетическая диаграмма реакции наглядно представлена на рис. 29. Как видно из этого рисунка, энергия активации E_a представляет собой разность между энергией активированного комплекса E_{AK} и средней энергией исходных веществ. Данная диаграмма представляет экзотермическую реакцию, так как средняя энергия продуктов реакции $E_{\text{прод}}$ меньше $E_{\text{исх}}$ и тепловой эффект реакции $\Delta H < 0$. Энергетическая диаграмма для эндотермической реакции отличается только тем что $E_{\text{исх}} < E_{\text{прод}}$ и $\Delta H_{\text{р-ции}} > 0$.

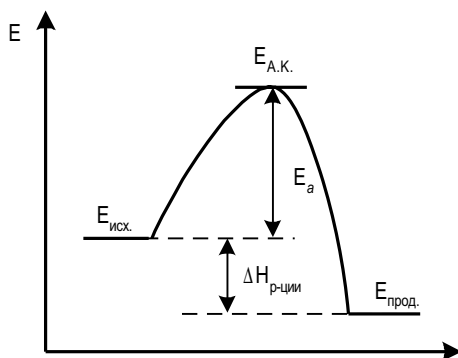


Рис. 29. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ

При одних и тех же внешних условиях различные реакции протекают с разными скоростями. Это обусловлено тем, что каждая химическая реакция характеризуется определенным значением энергии активации. **Чем меньше энергия активации, тем большее число молекул**

могут преодолеть показанный на рис. 29 энергетический барьер (т. е. тем больше активных молекул), а следовательно, **тем больше скорость реакции**.

Энергия активации реакции зависит, в первую очередь, от прочности химических связей в исходных веществах.

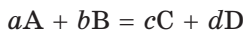
Если эти связи очень прочные (как, например, в молекулах N_2 и H_2), то энергия активации велика, и скорость взаимодействия таких веществ мала (реакция $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ при обычных условиях протекает очень медленно). Напротив, если энергия активации близка к нулю, то реакции протекают практически мгновенно. Примерами таких реакций являются обменные реакции между растворами электролитов, поскольку в этих растворах содержатся «готовые» ионы, которые просто связываются друг с другом (например, в ходе реакции $HCl(p-p) + NaOH(p-p) = NaCl(p-p) + H_2O$ происходит взаимодействие ионов H^+ и OH^- : $H^+ + OH^- = H_2O$).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием взаимодействия веществ является столкновение между их молекулами. При прочих равных условиях число столкновений, а следовательно, и скорость реакции тем больше, чем больше концентрации реагирующих веществ. Количественную зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ устанавливает основной закон химической кинетики — **закон действующих масс** (Гульдберг и Вааге, Норвегия, 1867 г.):

● *Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.*

Для реакции



скорость реакции

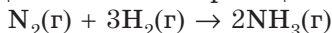
$$v = k[A]^a \cdot [B]^b, \quad (1.4.10)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации веществ A и B в моль/л; k — **константа скорости реакции**, равная скорости реакции при $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но **не зависит от концентрации реагирующих веществ**.

Уравнения типа 1.4.10, связывающие скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называются **кинетическими уравнениями**. Концентрации твердых веществ в случае гетерогенных реакций в кинетические уравнения не включаются.

Например, для гомогенной реакции



кинетическое уравнение имеет вид: $v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$.

Кинетическое уравнение гетерогенной реакции $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$ записывается так:

$$v = k[\text{O}_2].$$

Зависимость скорости реакции от температуры

Эффективным средством увеличения скорости реакции является повышение температуры. Согласно молекулярно-кинетической теории газов, при повышении температуры резко увеличивается число *активных молекул*, т. е. «горячих молекул», энергия которых оказывается выше энергии активации. Именно эти молекулы при столкновении реагируют друг с другом и превращаются в молекулы продуктов реакции.

В соответствии с правилом Вант-Гоффа, *скорость большинства химических реакций при повышении температуры на 10° увеличивается от 2 до 4 раз*.

Математическое выражение этого правила:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (1.4.11)$$

где v_2 — скорость реакции при температуре t_2 ; v_1 — скорость реакции при температуре t_1 ; γ — **температурный коэффициент скорости реакции** ($\gamma = 2 \div 4$).

Например, если для какой-то реакции $\gamma = 3$, то отношение скорости этой реакции при 70 °С к скорости при 20 °С равно:

$$\frac{v_2}{v_1} = 3^{\frac{70 - 20}{10}} = 3^5 = 243.$$

Влияние катализаторов на скорость химических реакций

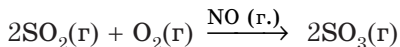
Для изменения скоростей реакции в реакционную смесь часто вводят вещества, называемые катализаторами.

● *Катализатор — это вещество, которое влияет на скорость реакции, но не расходуется в результате реакции.*

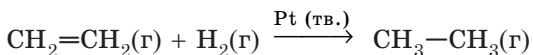
Явление изменения скоростей реакций в присутствии катализаторов называется *катализом*. Реакции, протекающие с участием катализаторов, называются *каталитическими*.

Если между реагирующими веществами и катализатором нет поверхности раздела (т. е. они находятся в одной фазе), то такой катализ является *гомогенным*. Если же катализатор представляет собой отдельную фазу (чаще всего твердую), то это *гетерогенный катализ*.

Пример гомогенного катализа:



Пример гетерогенного катализа

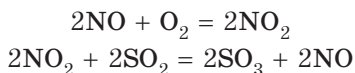


(Формулы катализаторов обычно записывают над стрелкой или знаком равенства, разделяющими левую и правую часть уравнений реакций.)

Чаще всего катализаторы увеличивают скорость реакций (*положительный катализ*).

Существует несколько теорий, объясняющих механизм действия катализаторов, однако главной причиной повышения скорости является *уменьшение энергии активации реакции в присутствии катализатора*.

Уменьшение энергии активации обусловлено тем, что в присутствии катализатора реакция протекает в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов, и эти стадии характеризуются малыми значениями энергии активации. Например, реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ характеризуется высокой энергией активации и поэтому протекает с очень малой скоростью. В присутствии оксида азота (II) реакция протекает в две стадии:



Обе эти стадии имеют невысокие энергии активации. Приведенные уравнения показывают, что катализатор принимает участие в образовании промежуточного продукта (в данном случае — NO_2), а затем снова выделяется в свободном виде.

Для замедления скоростей реакций, например, для уменьшения скорости коррозии металлов, используются вещества, которые называются *ингибиторами* (отрицательный катализ).

Большинство реакций, протекающих в живых организмах, являются каталитическими. Биологические катализаторы, которые участвуют в этих реакциях, называются *ферментами*, или *энзимами*. По своей химической природе ферменты являются белковыми молекулами.

Рассмотрим решение некоторых типовых задач, связанных со скоростями химических реакций.

Типовая задача № 63

В некоторый момент времени концентрация хлора в сосуде, в котором протекает реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, была равна 0,06 моль/л. Через 5 секунд концентрация хлора составила 0,02 моль/л. Чему равна средняя скорость данной реакции в указанный промежуток времени?

Решение

Хлор в данной реакции является исходным веществом, его концентрация с течением времени уменьшается, поэтому ΔC является отрицательной величиной. Скорость же реакции является величиной положительной, поэтому в уравнении (1.4.8) берется знак «-»:

$$v = -\frac{C_2 - C_1}{\Delta t} = -\frac{0,02 - 0,06}{5} = 0,008 \frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{с}}.$$

Типовая задача № 64

В закрытом сосуде объемом 2 л протекает реакция $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$. В некоторый момент времени число молей оксида азота (IV) составляло 0,12 моль. Через 8 секунд число молей NO_2 в сосуде стало равно 0,36. Чему равна средняя скорость данной реакции в указанный промежуток времени?

Решение

$$C_1(\text{NO}_2) = \frac{0,12 \text{ моль}}{2 \text{ л}} = 0,06 \text{ моль/л}$$

$$C_2(\text{NO}_2) = \frac{0,36 \text{ моль}}{2 \text{ л}} = 0,18 \text{ моль/л}$$

$$v = + \frac{C_2(\text{NO}_2) - C_1(\text{NO}_1)}{\Delta t} = \frac{0,18 - 0,06}{8} = \mathbf{0,015} \frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{с}}$$

Типовая задача № 65

В растворе объемом 200 мл протекает реакция: $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$. В некоторый момент времени количество хлорида железа (II) в этом растворе составляло 0,05 моль. В ближайшие 10 секунд средняя скорость реакции

была равна $0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л} \times \text{с}}$. Чему стала равна концентрация FeCl_2 в растворе к концу этого промежутка времени?

Решение

Определим концентрацию FeCl_2 в растворе в начальный момент времени:

$$C_1(\text{FeCl}_2) = \frac{n(\text{FeCl}_2)}{V(\text{р-ра})} = \frac{0,05 \text{ моль}}{0,2 \text{ л}} = 0,25 \text{ моль/л}$$

$$v = + \frac{C_2(\text{FeCl}_2) - C_1(\text{FeCl}_2)}{\Delta t},$$

откуда:

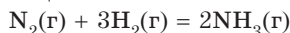
$$C_2(\text{FeCl}_2) = v \cdot \Delta t + C_1(\text{FeCl}_2) = 0,02 \cdot 10 + 0,25 = \mathbf{0,45 \text{ моль/л}}$$

Типовая задача № 66

Как изменится скорость реакции синтеза аммиака из простых веществ при увеличении концентраций реагирующих веществ в 3 раза?

Решение

Уравнение реакции:



Кинетическое уравнение реакции:

$$v = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$

Пусть первоначальные концентрации реагирующих веществ были равны:

$$[\text{N}_2] = x; \quad [\text{H}_2] = y,$$

тогда скорость реакции

$$v = k \cdot x \cdot y^3.$$

Новые концентрации веществ составили:

$$[\text{N}_2]' = 3x; \quad [\text{H}_2]' = 3y;$$

новая скорость реакции

$$v' = k \cdot 3x \cdot (3y)^3 = 81 \cdot k \cdot x \cdot y^3.$$

Отношение скоростей равно:

$$\frac{v'}{v} = \frac{81 \cdot k \cdot x \cdot y^3}{k \cdot x \cdot y^3} = 81.$$

Таким образом, при увеличении концентраций N_2 и H_2 в 3 раза скорость синтеза аммиака увеличивается в 81 раз.

Типовая задача № 67

В закрытом сосуде объемом 600 мл протекает реакция $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) = 2\text{HBr}(\text{г})$. В момент времени t_1 количества водорода и брома составляли соответственно 0,02 и 0,03 моль. Как изменится скорость реакции, если в этот сосуд дополнительно ввести по 0,01 моль H_2 и Br_2 ?

Решение

Кинетическое уравнение данной реакции:

$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]$$

В момент времени t_1 концентрации веществ составляли:

$$[\text{H}_2] = \frac{n(\text{H}_2)}{V} = \frac{0,02 \text{ моль}}{0,6 \text{ л}} \approx 0,0333 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{n(\text{Br}_2)}{V} = \frac{0,03 \text{ моль}}{0,6 \text{ л}} = 0,050 \text{ моль/л},$$

и скорость реакции была равна:

$$v = k \cdot 0,0333 \cdot 0,050 = 0,001665k$$

После введения 0,01 моль H_2 и 0,01 моль Br_2 их концентрации стали равны:

$$[\text{H}_2]' = \frac{0,02 + 0,01}{0,6} = 0,050 \text{ моль/л},$$

$$[\text{Br}]' = \frac{0,03 + 0,01}{0,6} = 0,0667 \text{ моль/л},$$

а скорость реакции — соответственно:

$$v' = k \cdot 0,050 \cdot 0,0667 = 0,003335k$$

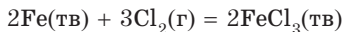
Найдем отношение скоростей:

$$\frac{v'}{v} = \frac{0,003335 k}{0,001665 k} \approx 2.$$

Следовательно, скорость реакции возрастает в два раза.

Типовая задача № 68

Как изменится скорость реакции



при увеличении давления хлора в три раза?

Решение

Данная реакция является гетерогенной, ее скорость зависит только от концентрации хлора:

$$v = k \cdot [\text{Cl}_2]^3$$

При повышении давления газообразных веществ их концентрации пропорционально увеличиваются, при понижении давления — уменьшаются.

Концентрации хлора до и после увеличения давления выразим соответственно:

$$[\text{Cl}_2] = x; \quad [\text{Cl}_2]' = 3x,$$

тогда скорости реакций равны:

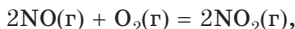
$$v = k \cdot x^3; \quad v' = k \cdot (3x)^3 = 27 \cdot k \cdot x^3$$

$$\frac{v'}{v} = \frac{27 \cdot k \cdot x}{k \cdot x^3} = 27,$$

т. е. при повышении давления хлора в 3 раза скорость данной реакции увеличивается в 27 раз.

Типовая задача № 69

Как изменится скорость реакции



если уменьшить объем реакционного сосуда в 2 раза?

Решение

Кинетическое уравнение реакции:

$$v = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Пусть до изменения объема $[\text{NO}] = x$; $[\text{O}_2] = y$,

Тогда $v = k \cdot x^2 \cdot y$.

При уменьшении объема реакционного сосуда в два раза концентрации всех веществ в два раза увеличиваются:

$$[\text{NO}]' = 2x; \quad [\text{O}_2]' = 2y;$$

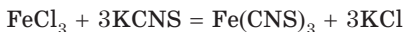
следовательно, теперь

$$v' = k \cdot (2x)^2 \cdot 2y = 8 \cdot k \cdot x^2 \cdot y$$

Сравнивая выражения для v и v' , делаем вывод, что скорость реакции возрастает в 8 раз.

Типовая задача № 70

Как изменится скорость протекающей в водном растворе реакции



при разбавлении реагирующей смеси водой в два раза?

Решение

Ионное уравнение данной реакции:



кинетическое уравнение:

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CNS}^-]^3$$

Пусть до разбавления $[\text{Fe}^{3+}] = x$; $[\text{CNS}^-] = y$.

Тогда $v = k \cdot x \cdot y^3$

В результате разбавления концентрации ионов уменьшаются:

$$[\text{Fe}^{3+}]' = \frac{x}{2}; \quad [\text{CNS}^-]' = \frac{y}{2};$$

скорость становится равной:

$$v' = k \cdot \frac{x}{2} \cdot \left(\frac{y}{2}\right)^3 = \frac{k \cdot x \cdot y^3}{16}.$$

Таким образом, как видно из сравнения v и v' , скорость реакции уменьшается в 16 раз.

Типовая задача № 71

Как изменится скорость реакции при повышении температуры от 20 до 60 °С, если температурный коэффициент скорости этой реакции равен трем?

Решение

$$t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}, \quad t_2 = 60 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \Delta t = 60 - 20 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 3^{\frac{40}{10}} = 3^4 = 81$$

Таким образом, скорость реакции увеличивается в 81 раз.

Типовая задача № 72

Как изменится скорость реакции при понижении температуры на 70 °С, если температурный коэффициент скорости этой реакции равен двум?

Решение

$$\Delta t = -70 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = 2^{\frac{-70}{10}} = 2^{-7} = \frac{1}{128}$$

Расчет показывает, что скорость реакции уменьшается в 128 раз.

Типовая задача № 73

При повышении температуры на 30 °С скорость некоторой реакции увеличивается в 64 раза. Чему равен температурный коэффициент скорости этой реакции?

Решение

$$v_2/v_1 = 64; \quad \Delta t = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$64 = \gamma^{\frac{30}{10}} = \gamma^3$$

Откуда $\gamma = 4$.

Температурный коэффициент скорости данной реакции равен 4.

Типовая задача № 74

Две реакции протекают при 20 °С с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй — 4,0. Чему равно отношение скоростей этих реакций при 70 °С?

Решение

Пусть скорости этих реакций при 20 °С равны соответственно v_{20} и v'_{20} ; по условию задачи

$$v_{20} = v'_{20}$$

Изменение температуры $\Delta t = t_2 - t_1 = 70 - 20 = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Скорости данных реакций при 70 °С будут равны:

$$v_{70} = v_{20} \cdot 2^{\frac{50}{10}} = 32v_{20}$$

$$v'_{70} = v'_{20} \cdot 4^{\frac{50}{10}} = 1024v'_{20}$$

Отношение скорости второй реакции к скорости первой реакции составляет:

$$v'_{70} / v_{70} = 1024v'_{20} / 32v_{20} = 32.$$

Вопросы, упражнения и задачи

- Для какой из следующих реакций кинетическое уравнение имеет вид $v = k [\text{H}_2]$:
 - $2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{CO} (\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$;
 - $\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{H}_2 (\text{г}) = \text{Cu} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$;
 - $\text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 2\text{H}_2 (\text{г}) = \text{Mn} (\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$;
 - $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) = 2\text{HCl} (\text{г})$?
- Скорость какой из следующих реакций зависит от давления:
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{р-р}) = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{Zn} + 2\text{HCl} (\text{р-р}) = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$;
 - $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$;
 - $\text{S} (\text{тв.}) + \text{Fe} (\text{тв.}) = \text{FeS} (\text{тв.})$?

3. Какое из следующих внешних воздействий приведет к уменьшению скорости реакции $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 + \text{Q}$:
 - а) повышение температуры;
 - б) понижение давления;
 - в) повышение давления;
 - г) разбавление раствора кислоты?
4. Какая из следующих реакций при обычных условиях протекает с наибольшей скоростью:
 - а) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (5% -ный р-р);
 - б) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (10% -ный р-р);
 - в) $\text{Zn} + \text{HCl}$ (20% -ный р-р);
 - г) NaOH (5% -ный р-р) + HCl (5% -ный р-р)?
5. В реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{г})$ концентрации NO и Cl_2 до начала реакции составляли 0,4 и 0,3 моль/л соответственно. Во сколько раз скорость прямой реакции станет меньше по сравнению с первоначальной в тот момент, когда прореагирует половина оксида азота (II)?
6. Температурный коэффициент скорости реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ равен 4. Для того чтобы при увеличении внешнего давления в 4 раза скорость реакции не изменилась, температуру следует понизить на... градусов.

1.4.6. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие

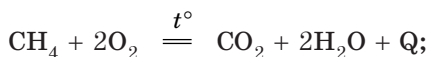
Если при протекании химической реакции исходные вещества более или менее быстро превращаются в продукты реакции и не происходит обратного превращения этих продуктов в исходные вещества, то о такой реакции говорят, что она идет только в одном направлении, и ее называют **необратимой реакцией**.

Необратимая реакция завершается, когда полностью израсходуются все исходные вещества (если они были взяты в количествах, необходимых для реакции) или хотя бы одно из исходных веществ (если остальные вещества были взяты в избыточном количестве).

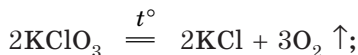
В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями записывается знак равенства или стрелка ($\rightarrow$).

Необратимыми являются:

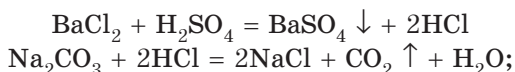
- а) реакции, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты; например, реакции горения:



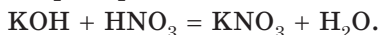
б) реакции разложения некоторых веществ, например:



в) реакции, в ходе которых один из продуктов уходит из сферы реакции в виде осадка или газа, например:



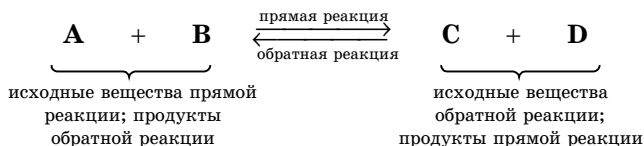
г) реакции в растворах между сильными электролитами, в результате которых образуется слабый электролит, например, вода:



Большинство химических реакций являются **обратимыми**.

● *Обратимыми называются химические реакции, которые одновременно протекают и в прямом, и в обратном направлениях.*

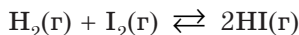
В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями записывается знак обратимости ($\rightleftharpoons$):



Любая обратимая реакция достигает состояния **химического равновесия**.

● *Химическое равновесие — состояние обратимой реакции, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакции.*

Примером обратимой реакции является синтез йодоводорода из водорода и йода:



Водород и йод, соединяясь друг с другом, образуют йодоводород, который способен обратно разлагаться на

водород и йод. Согласно закону действующих масс, скорость прямой реакции

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2];$$

скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot [\text{HI}]^2$$

Если взять в качестве исходных веществ водород и йод, то в начальный момент времени скорость прямой реакции будет иметь какое-то определенное значение, зависящее от концентраций H_2 и I_2 , а скорость обратной реакции будет равна нулю, так как йодоводорода в системе нет ($[\text{HI}] = 0$). С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, так как H_2 и I_2 расходуются, их концентрации уменьшаются, а скорость обратной реакции увеличивается, так как HI накапливается в реакционной смеси, его концентрация увеличивается. Через какой-то промежуток времени скорости прямой и обратной реакций сравниваются, т. е. установится химическое равновесие. Графически это представлено на рис. 30.

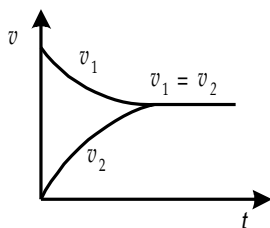


Рис. 30. Изменение скоростей прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени (t)

Химическое равновесие является **динамическим**, поскольку и прямая, и обратная реакции в состоянии равновесия продолжают протекать. Однако концентрации всех веществ в реакционной равновесной системе сохраняются постоянными. Эти концентрации называются **равновесными**.

Например, в случае рассмотренной выше реакции при 350°C в равновесной смеси содержится примерно 80% HI и по 10% H_2 и I_2 . Если в качестве исходного вещества

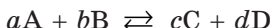
взять йодоводород HI и нагреть его до 350 °С, то реакция придет к равновесному состоянию, характеризующемуся таким же процентным содержанием участвующих в ней веществ.

Каждая обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons C + D$ характеризуется определенным соотношением равновесных концентраций веществ A, B, C и D. Для одних реакций равновесие устанавливается, когда большая часть веществ A и B превратилась в вещества C и D, т. е. равновесные концентрации C и D больше, чем равновесные концентрации A и B; для других — наоборот.

Количественно соотношение равновесных концентраций выражается **константами равновесия**.

Константа химического равновесия

Запишем для обратимой реакции



кинетические уравнения прямой и обратной реакций:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b; \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Если [A], [B], [C], [D] — равновесные концентрации, то $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ и, следовательно,

$$\vec{k} [A]^a \cdot [B]^b = \overleftarrow{k} [C]^c \cdot [D]^d,$$

откуда

$$K_p = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (1.4.12)$$

Величина K_p , равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, является величиной постоянной (при данной T) и называется константой равновесия.

Для разных обратимых реакций значения K_p различны.

Если $K_p \gg 1$, это значит, что равновесные концентрации веществ C и D больше равновесных концентраций веществ A и B.

Равновесие устанавливается при больших концентрациях А и В и малых концентрациях С и D, если $K_p \ll 1$.

Близкое к 1 значение K_p свидетельствует о том, что в состоянии равновесия концентрации всех веществ сравнимы между собой.

Константа равновесия данной обратимой реакции зависит от температуры и не зависит от присутствия катализаторов, поскольку катализатор ускоряет и прямую, и обратную реакции.

Смещение химического равновесия.

Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие является **подвижным**. Это означает, что в результате внешнего воздействия на равновесную систему скорости прямой и обратной реакций становятся неодинаковыми, и равновесие смещается вправо (если $\vec{v}$ становится больше $\overleftarrow{v}$) или влево ($\overleftarrow{v} > \vec{v}$).

Направление смещения равновесия определяется универсальным **принципом подвижного равновесия (принцип Ле-Шателье)**:

● *Внешнее воздействие на равновесную систему приводит к смещению равновесия в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.*

1. Влияние изменения температуры (T)

Если прямая реакция является экзотермической, то обратная — эндотермической, и наоборот.

При **повышении T** равновесие смещается в сторону **эндотермической** реакции.

При **понижении T** равновесие смещается в сторону **экзотермической** реакции.

2. Влияние изменения давления (P)

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то при ее протекании может изменяться число молекул газов, т. е. объем системы.

При **повышении P** равновесие смещается в сторону реакции, идущей с **уменьшением числа молекул газов**.

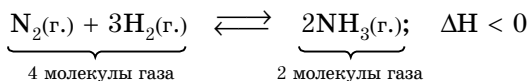
При **понижении P** равновесие смещается в сторону реакции, идущей с **увеличением числа молекул газов**.

Давление не влияет на равновесие, если число молекул газов при протекании реакции не изменяется.

3. Влияние изменения концентраций

При **введении** в равновесную систему дополнительного количества какого-либо из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону реакции, в ходе которой это вещество расходуется. Наоборот, **выведение** из равновесной системы какого-либо вещества способствует смещению равновесия в сторону реакции, идущей с образованием этого вещества.

Типичным примером обратимой реакции является синтез аммиака:



Выход аммиака увеличивается в результате **смещения равновесия вправо**, которое происходит при:

— **понижении температуры**, так как прямая реакция — экзотермическая (реально процесс ведут при T около 500°C ; при более низкой T слишком мала скорость реакции);

— **повышении давления**, так как в ходе прямой реакции число молекул газа уменьшается;

— **введении** в реакционную смесь дополнительных количеств **азота и водорода**;

— **выведении** из реакционной системы образующегося **аммиака**.

Рассмотрим некоторые типы расчетных задач, связанных с химическим равновесием.

Типовая задача № 75

В равновесной системе $3\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C} + \text{D}$ концентрация $[\text{C}] = 1$ моль/л, $[\text{A}] = 1,5$ моль/л. Какова была исходная концентрация вещества А?

Решение

Обычно в заданиях такого типа предполагается, что в начальный момент времени в реакционной смеси присутствуют вещества, формулы которых записаны в левой части уравнения (в данном случае А и В), и нет веществ, которые из них образуются (С и D).

В условии задачи указаны равновесные концентрации веществ А и С:

$$[\text{A}]_{\text{p}} = 1,5 \text{ моль/л}; \quad [\text{C}]_{\text{p}} = 1 \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению реакции, 2 моля вещества С образуется, если в реакцию вступают 3 моля вещества А. Очевидно, что для образования 1 моля С в реакцию должны вступить 1,5 моля А.

(Можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} 3 \text{ моль А} \longrightarrow 2 \text{ моль С} \\ x \longrightarrow 1 \text{ моль С}, \end{array}$$

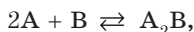
откуда $x = 1,5$ моль.)

Следовательно, исходная концентрация вещества А составляла:

$$[A]_{\text{исх.}} = [A]_{\text{р.}} + x = 1,5 \text{ моль} + 1,5 \text{ моль} = \mathbf{3 \text{ моль}}$$

Типовая задача № 76

Исходные концентрации веществ, взаимодействию которых соответствует уравнение



равны по 4 моль/л. Равновесная концентрация вещества A_2B равна 0,5 моль/л. Какова равновесная концентрация вещества А?

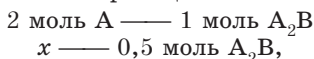
Решение

По условию задачи:

$$[A]_{\text{исх.}} = [B]_{\text{исх.}} = 4 \text{ моль/л};$$

$$[A_2B]_{\text{р.}} = 0,5 \text{ моль/л}$$

Согласно уравнению реакции:



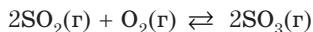
откуда $x = 1$ моль.

Таким образом, для образования 0,5 моль A_2B в реакцию должен вступить 1 моль вещества А; следовательно, равновесная концентрация этого вещества равна:

$$[A]_{\text{р.}} = [A]_{\text{исх.}} - x = 4 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = \mathbf{3 \text{ моль}}$$

Типовая задача № 77

При проведении обратимой реакции



исходные концентрации SO_2 и O_2 были равны соответственно 0,4 и 0,3 моль/л. В состоянии равновесия концентрация образовавшегося оксида серы (VI) составила 0,2 моль/л. Рассчитайте константу равновесия для данной реакции.

Решение

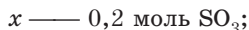
По условию задачи:

$$[SO_2]_{\text{исх.}} = 0,4 \text{ моль/л};$$

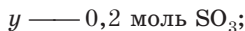
$$[O_2]_{\text{исх.}} = 0,3 \text{ моль/л};$$

$$[SO_3]_{\text{р.}} = 0,2 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем, как это делалось в предыдущем примере, равновесные концентрации SO_2 и O_2 :



$$x = 0,2 \text{ моль}; \quad [\text{SO}_2]_{\text{р.}} = [\text{SO}_2]_{\text{исх.}} - x = 0,4 - 0,2 = 0,2 \text{ моль}$$



$$y = 0,1 \text{ моль}; \quad [\text{O}_2]_{\text{р.}} = [\text{O}_2]_{\text{исх.}} - y = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль}$$

Согласно выражению (1.4.12), константа равновесия данной реакции

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]_{\text{р.}}^2}{[\text{SO}_2]_{\text{р.}}^2 \cdot [\text{O}_2]_{\text{р.}}}.$$

Подставим рассчитанные выше значения равновесных концентраций:

$$K_p = \frac{0,2^2}{0,2^2 \cdot 0,2} = 5,0$$

Типовая задача № 78

При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ равна 1. Исходные концентрации составляли: $[\text{CO}] = 0,1 \text{ моль/л}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,4 \text{ моль/л}$. Чему равна равновесная концентрация углекислого газа?

Решение

По условию задачи:

$$K_p = 1$$

$$[\text{CO}]_{\text{исх.}} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх.}} = 0,4 \text{ моль/л}.$$

Пусть равновесная концентрация углекислого газа

$$[\text{CO}_2]_{\text{р.}} = x$$

Тогда, согласно уравнению реакции:

$$[\text{CO}]_{\text{р.}} = 0,1 - x$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р.}} = 0,4 - x$$

$$[\text{H}_2]_{\text{р.}} = x.$$

Константа равновесия данной реакции равна:

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{р.}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{р.}}}{[\text{CO}]_{\text{р.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{р.}}} = \frac{x \cdot x}{(0,1 - x) \cdot (0,4 - x)} = 1;$$

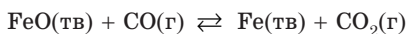
$$x^2 = 0,04 - 0,4x - 0,1x + x^2;$$

откуда $x = 0,08$.

Таким образом, равновесная концентрация углекислого газа $[\text{CO}_2]_{\text{p.}} = 0,08$ моль/л.

Типовая задача № 79

Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $[\text{CO}] = 0,05$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,01$ моль/л.

Решение

Концентрации твердых веществ в выражение константы равновесия не включаются, поэтому:

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{p.}}}{[\text{CO}]_{\text{p.}}}$$

Пусть к моменту наступления равновесия в реакцию вступает x моль/л CO; согласно уравнению реакции, при этом образуется x моль/л CO_2 . Тогда равновесные концентрации этих веществ составили:

$$[\text{CO}]_{\text{p.}} = (0,05 - x) \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{p.}} = (0,01 + x) \text{ моль/л}$$

Подставим эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{0,01 + x}{0,05 - x} = 0,5;$$

откуда $x = 0,01$.

Следовательно, равновесные концентрации равны:

$$[\text{CO}]_{\text{p.}} = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{p.}} = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

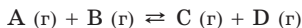
Вопросы, упражнения и задачи

1. Во сколько раз скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции при увеличении давления в равновесной системе $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ в два раза?
2. Смешали по четыре моля веществ А, В, С, D. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ в смеси обнаружили два моля вещества А. Чему равна константа равновесия этой гомогенной реакции?
3. Обратимая гомогенная реакция описывается уравнением



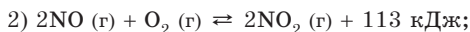
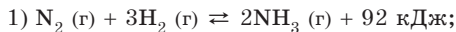
Смешали по 1 молю всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,6 моль вещества D. Чему равна константа равновесия этой реакции?

4. Константа равновесия реакции



равна 1. Сколько процентов вещества A подвергнется превращению к моменту наступления равновесия, если смешать 3 моля вещества A и 5 молей вещества B и создать условия для протекания реакции?

5. Обратимая реакция, равновесие которой смещается в одном направлении и при повышении температуры и при повышении давления, — это:



1.4.7. Равновесия в водных растворах электролитов

Константы диссоциации слабых электролитов

В параграфе 1.1.15 уже отмечалось, что процесс электролитической диссоциации слабых электролитов является **обратимым**. В растворе слабого электролита (КА) существует динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:



Это равновесие подчиняется общим принципам химической кинетики обратимых реакций, которые были рассмотрены нами в предыдущем параграфе.

Скорость процесса диссоциации $v_{\text{дисс.}} = k_{\text{дисс.}} \cdot [КА]$; скорость обратного процесса ассоциации $v_{\text{асс.}} = k_{\text{асс.}} \cdot [K^+] \cdot [A^-]$. В равновесном состоянии $v_{\text{дисс.}} = v_{\text{асс.}}$, поэтому:

$$k_{\text{дисс.}}[КА] = k_{\text{асс.}} \cdot [K^+] \cdot [A^-],$$

откуда:

$$\frac{k_{\text{дисс.}}}{k_{\text{асс.}}} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]} . \quad (1.4.13)$$

Отношение констант скоростей процессов диссоциации и ассоциации представляет собой константу равновесия обратимого процесса диссоциации и называется **константой диссоциации (ионизации) слабого электролита** ($K_{\text{дисс.}}$):

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]} , \quad (1.4.14)$$

где $[\text{K}^+]$ и $[\text{A}^-]$ — равновесные концентрации катионов и анионов; $[\text{KA}]$ — равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Таким образом:

● *Константа диссоциации слабого электролита равна отношению произведения равновесных концентраций катионов и анионов к равновесной концентрации недиссоциированных молекул.*

Из уравнения 1.4.14 следует, что чем больше концентрация ионов и чем меньше концентрация недиссоциированных молекул, тем больше константа диссоциации.

Константы диссоциации позволяют сравнивать различные слабые электролиты по их способности диссоциировать на ионы. Сравним, например, константы диссоциации двух слабых кислот — уксусной CH_3COOH и циановодородной HCN (при 25°C):

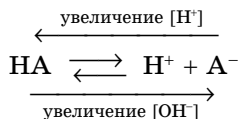
$$K_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{дисс.}}(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,9 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку $K_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \gg K_{\text{дисс.}}(\text{HCN})$, можно сделать вывод, что в растворе уксусной кислоты концентрация ионов водорода значительно больше, чем в растворе циановодородной кислоты. Следовательно, CH_3COOH является более сильной кислотой, чем HCN .

Константа диссоциации данного слабого электролита зависит от температуры, но не зависит от концентрации раствора.

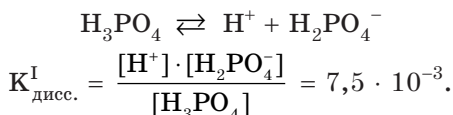
Процесс диссоциации слабого электролита подчиняется принципу Ле-Шателье. Например, если в раствор слабой кислоты добавить сильную кислоту (т. е. увеличить концентрацию ионов H^+), то равновесие диссоциации слабой кислоты HA смещается влево, т. е. диссоциация слабой кислоты подавляется. С другой стороны, если к раствору слабой кислоты прибавить раствор щелочи (т. е. увеличить концентрацию ионов OH^-), то диссоциация слабой кислоты усиливается, так как ионы OH^- связывают ионы H^+ с образованием молекул H_2O , концентрация ионов H^+ уменьшается, и равновесие диссоциации смещается вправо:



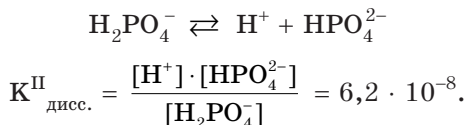
В параграфе 1.2.3 указывалось, что слабые многоосновные кислоты и слабые многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой диссоциации.

Например, слабая трехосновная фосфорная кислота диссоциирует в три ступени. Запишем уравнения и константы диссоциации для каждой ступени:

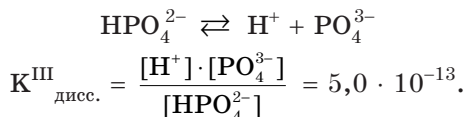
1-я ступень:



2-я ступень:



3-я ступень:



Значения констант диссоциации убедительно свидетельствуют о том, что фосфорная кислота в значительной степени диссоциирует по 1-й ступени, в гораздо меньшей степени — по 2-й ступени и в чрезвычайно малой степени — по 3-й ступени. Следовательно, в растворе H_3PO_4 находится довольно много ионов H^+ и H_2PO_4^- , значительно меньше ионов HPO_4^{2-} и ничтожно малое количество ионов PO_4^{3-} .

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов приведены в табл. 18 (слабые кислоты в этой таблице расположены в порядке уменьшения их силы).

Таблица 18

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах (25 °C)

Химическая формула	Название электролита	Константа диссоциации
HIO_3	Йодноватая кислота	$1,7 \cdot 10^{-1}$
H_2SO_3	Сернистая кислота	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H_3PO_4	Фосфорная кислота	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
HF	Фтороводородная кислота	$7,0 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	Азотистая кислота	$4,0 \cdot 10^{-4}$
HCOOH	Муравьиная кислота	$1,8 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	Уксусная кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	Угльная кислота	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
H_2S	Сероводородная кислота	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
HClO	Хлорноватистая кислота	$3,0 \cdot 10^{-8}$
HCN	Циановодородная кислота	$8,0 \cdot 10^{-10}$
H_3BO_3	Борная кислота	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-10}$
H_2SiO_3	Кремниевая кислота	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
HIO	Йодноватистая кислота	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Pb(OH)_2	Гидроксид свинца (II)	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
NH_4OH	Гидроксид аммония	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2O	Вода	$1,8 \cdot 10^{-16}$

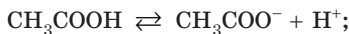
Рассмотрим решение типовой задачи, связанной с понятием «константа диссоциации».

Типовая задача № 80

Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Чему равна концентрация ионов водорода в 0,1M растворе CH_3COOH ?

Решение

Уравнение диссоциации:



константа диссоциации:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Пусть $[\text{H}^+] = x$, тогда и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$, а концентрация недиссоциированных молекул $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$.

$$\frac{x \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Величиной x в знаменателе можно пренебречь, так как $x \ll 0,1$, тогда:

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

$$x \approx 1,34 \cdot 10^{-3}$$

Итак, концентрация ионов водорода в данном растворе $[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ионное произведение воды. Водородный показатель

В параграфе 1.1.16 рассматривалась диссоциация воды и обсуждался вопрос о типах сред водных растворов электролитов.

Вода — очень слабый электролит, поэтому к ней применимы количественные характеристики процесса диссоциации, которые были рассмотрены выше.

Как известно, молекулы воды диссоциируют по уравнению:



Значение константы диссоциации воды приведено в табл. 18:

$$K_{\text{дисс.}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (1.4.16)$$

Поскольку вода очень слабо диссоциирует на ионы, концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать величиной постоянной и равной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(1 \text{ л } \text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} \approx 55,6 \text{ моль/л}$$

Тогда из уравнения 1.4.16 следует, что:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дисс.}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \approx 10^{-14}$$

Таким образом, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при 25 °С является величиной постоянной и равной 10^{-14} . Эта величина называется **ионным произведением воды** и обозначается символом $K_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (1.4.17)$$

Очевидно, что концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Как вы уже знаете, среда, в которой $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, называется **нейтральной средой**.

При растворении в воде тех или иных веществ концентрации ионов H^+ и OH^- могут изменяться, а следовательно, может изменяться и характер среды. Например, при растворении в воде кислоты резко увеличивается концентрация ионов H^+ , что приводит, согласно принципу Ле-Шателье, к смещению равновесия диссоциации воды (1.4.15) влево, в результате чего уменьшается концентрация ионов OH^- . Таким образом, образуется среда, в которой $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, т. е. **кислая среда**.

При этом важно отметить, что **как бы ни изменялись концентрации ионов H^+ и OH^- , произведение их концентраций, т. е. ионное произведение воды, остается величиной постоянной**. Поэтому, зная концентрацию H^+ , можно рассчитать концентрацию OH^- , и наоборот.

Если в воде растворить щелочь, то резко увеличивается концентрация ионов OH^- , что обуславливает смещение равновесия 1.4.15 влево и уменьшение концентрации ионов H^+ . В результате образуется среда, в которой $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, т. е. **щелочная среда**.

Изменение концентраций ионов H^+ и OH^- происходит и в тех случаях, если в воде оказываются ионы, способные связываться либо с ионами H^+ , либо с ионами OH^- . Например, если в воде растворяют цианид натрия NaCN ,

то образующиеся при его диссоциации ионы CN^- связывают ионы H^+ в молекулы HCN ; концентрация ионов H^+ уменьшается, и равновесие 1.4.15 смещается вправо. В результате повышается концентрация ионов OH^- , и среда становится щелочной*.

Таким образом, переход от нейтральной к кислой среде происходит при: а) увеличении $[\text{H}^+]$, б) уменьшении $[\text{OH}^-]$; а переход от нейтральной к щелочной среде при: а) увеличении $[\text{OH}^-]$, б) уменьшении $[\text{H}^+]$.

Итак, поскольку концентрации ионов H^+ и OH^- взаимосвязаны, характер среды водного раствора можно охарактеризовать любой из этих концентраций. Однако практически использовать эти величины не очень удобно, так как их численные значения малы.

В связи с этим для характеристики сред водных растворов был предложен так называемый **водородный показатель**.

● **Водородный показатель (pH) — это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:**

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (1.4.18)$$

Для нейтральной среды $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Из уравнения 1.4.18 следует, что чем больше концентрация ионов водорода, тем меньше pH. Следовательно, для кислой среды $\text{pH} < 7$, для щелочной среды $\text{pH} > 7$. Зависимость между концентрацией ионов H^+ , величиной pH и характером среды раствора показана на следующей схеме:



* Процессы, происходящие при растворении солей в воде, более подробно будут рассмотрены в параграфе 2.1.6 «Реакции гидролиза солей».

Из этой схемы следует, что кислотность раствора тем больше, чем меньше рН; а чем больше рН, тем больше выражены щелочные свойства раствора.

Иногда используется также гидроксильный показатель (рОН):

$$\text{рОН} = -\lg[\text{ОН}^-] \quad (1.4.19)$$

При 25 °С:

$$\text{рН} + \text{рОН} = 14 \quad (1.4.20)$$

Рассмотрим ряд задач, связанных с водородным показателем.

Типовая задача № 81

В некотором растворе концентрация гидроксид-ионов равна 0,001 моль/л. Определите рН этого раствора и характер среды.

Решение

По условию задачи $[\text{ОН}^-] = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}$.
Из уравнения (1.4.17) следует, что:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{ОН}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$\text{рН} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-11} = 11$$

Поскольку $\text{рН} > 7$, среда раствора — **щелочная**.

Типовая задача № 82

Чему равен рН сантимолярного раствора НСl, в котором степень диссоциации хлороводорода равна 100%?

Решение

Так как $\alpha = 100\%$,

$$[\text{H}^+] = [\text{НСl}] = 0,01 \text{ моль/л} = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

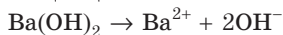
$$\text{рН} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

Типовая задача № 83

Чему равна концентрация ионов водорода в сантимолярном растворе гидроксида бария, в котором степень диссоциации $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ на ионы Ba^{2+} и ОН^- равна 1?

Решение

Уравнение диссоциации:



Из этого уравнения с учетом того, что $\alpha = 1$, следует:

$$[\text{ОН}^-] = 2[\text{Ba}(\text{ОН})_2] = 2 \cdot 0,01 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{ОН}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,5 \cdot 10^{-12} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Типовая задача № 84

Считая диссоциацию щелочи полной, определите pH раствора, 1 л которого содержит 4 г NaOH.

Решение



$$\begin{aligned} n(\text{NaOH}) &= m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = \\ &= 4 \text{ г} / 40 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C(\text{NaOH}) &= n(\text{NaOH}) / V(\text{р-р}) = \\ &= 0,1 \text{ моль} / 1 \text{ л} = 0,1 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/л} = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

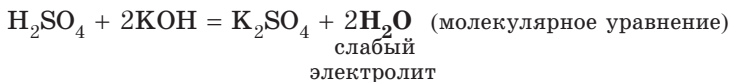
$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-1} = 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13$$

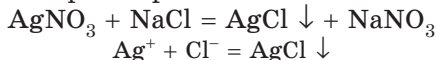
Обратимость реакций между водными растворами электролитов

Если в водном растворе происходит реакция между **сильными электролитами** и в результате этой реакции образуется либо **слабый электролит**, либо **нерастворимое в воде вещество**, то такая реакция является **практически необратимой**.

Примером практически необратимой реакции является взаимодействие между растворами сильной кислоты и сильного основания:

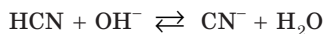
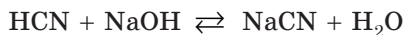


Другой пример — взаимодействие растворов солей с образованием нерастворимой соли:



Если при смешении растворов сильных электролитов никакого связывания ионов не происходит, то не имеет смысла и говорить о протекании реакции; в этом случае образуется просто **смесь ионов**. Например, при смешении растворов хлорида натрия и азотной кислоты получается водный раствор, содержащий смесь тех ионов, которые содержались в исходных растворах, т. е. смесь ионов Na^+ , Cl^- , H^+ и NO_3^- .

Если хотя бы одно из исходных веществ является **слабым электролитом**, и в результате реакции образуется **слабый электролит**, то такая реакция является **обратимой**. Например, обратимой является реакция нейтрализации слабой кислоты сильным основанием:



Очевидно, что в состоянии равновесия концентрация цианид-ионов значительно больше концентрации недиссоциированных молекул HCN, т. е. бóльшая часть HCN вступает в реакцию с NaOH с образованием NaCN и H₂O. Это обусловлено тем, что вода является более слабым электролитом, чем циановодородная кислота (в молекулах H₂O ионы H⁺ связаны прочнее, чем в молекулах HCN).

1.4.8. Классификация химических реакций по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции

В ходе изучения раздела 1.4 вы познакомились с классификациями химических реакций по различным признакам. Сведем эти классификации в таблицу:

Признак классификации	Типы реакций
Изменение степеней окисления элементов	1. Окислительно-восстановительные реакции (реакции с переносом электронов) 2. Реакции без переноса электронов
Тепловой эффект реакции	1. Экзотермические реакции 2. Эндотермические реакции
Однородность реакционной системы	1. Гомогенные реакции 2. Гетерогенные реакции
Присутствие катализатора	1. Каталитические реакции 2. Некаталитические реакции
Обратимость реакции	1. Обратимые реакции 2. Необратимые реакции

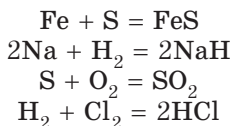
Рассмотрим еще одну часто используемую классификацию.

По числу и составу исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции можно выделить следующие важнейшие типы химических реакций:

- а) реакции соединения;
- б) реакции разложения;
- в) реакции замещения;
- г) реакции обмена.

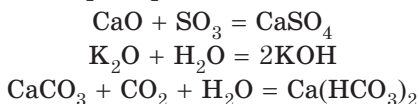
● **Реакции соединения** — это реакции, в ходе которых из двух или нескольких веществ образуется одно вещество более сложного состава: $A + B + \dots = D$.

Существует большое число реакций соединения простых веществ (металлов с неметаллами, неметаллов с неметаллами), например:



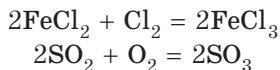
Реакции соединения простых веществ всегда являются окислительно-восстановительными реакциями. Как правило, эти реакции экзотермичны.

В реакциях соединения могут участвовать и сложные вещества, например:



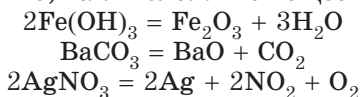
В приведенных примерах степени окисления элементов при протекании реакций не изменяются.

Существуют также реакции соединения простых и сложных веществ, которые относятся к окислительно-восстановительным реакциям, например:



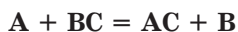
● **Реакции разложения** — это реакции, при протекании которых из одного сложного вещества образуются два или несколько более простых веществ: $A = B + C + \dots$

Продуктами разложения исходного вещества могут быть как простые, так и сложные вещества, например:

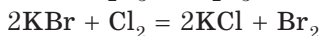
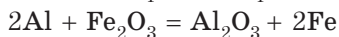
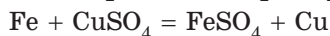
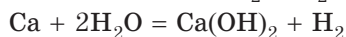
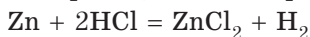


Реакции разложения обычно протекают при нагревании веществ и являются эндотермическими реакциями. Как и реакции соединения, реакции разложения могут протекать с изменением и без изменения степеней окисления элементов.

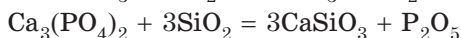
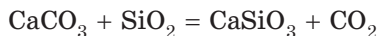
● *Реакции замещения — это реакции между простыми и сложными веществами, при протекании которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в молекуле сложного вещества. В результате реакции замещения образуются новое простое и новое сложное вещество:*



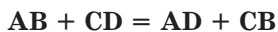
Эти реакции почти всегда являются окислительно-восстановительными реакциями. Например:



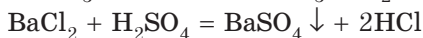
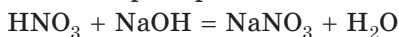
Существует небольшое число реакций замещения, в которых участвуют сложные вещества и которые происходят без изменения степеней окисления элементов, например:



● *Реакции обмена — это реакции между двумя сложными веществами, молекулы которых обмениваются своими составными частями:*



Реакции обмена всегда протекают без переноса электронов, т. е. являются не окислительно-восстановительными реакциями. Например:



В результате реакций обмена обычно образуются осадок ($\downarrow$), или газообразное вещество ($\uparrow$), или слабый электролит (например, вода).

Материал для повторения раздела 1.4

Важнейшие понятия

Окислительно-восстановительные реакции (реакции с переносом электронов) — химические реакции, при протекании которых изменяются степени окисления всех или некоторых участвующих в ней элементов.

Окисление — процесс отдачи электронов каким-либо атомом, сопровождающийся повышением его степени окисления.

Восстановление — процесс присоединения электронов каким-либо атомом, сопровождающийся понижением его степени окисления.

Восстановитель — а) атом, который присоединяет электроны и увеличивает свою степень окисления, т. е. окисляется; б) вещество, содержащее атомы-восстановители.

Окислитель — а) атом, который присоединяет электроны и уменьшает свою степень окисления, т. е. восстанавливается; б) вещество, содержащее атомы-окислители.

Межмолекулярные ОВР — реакции, в которых атом-восстановитель и атом-окислитель входят в состав молекул разных исходных веществ; переход электронов происходит между молекулами этих веществ.

Внутримолекулярные ОВР — реакции, в которых атом-восстановитель и атом-окислитель входят в состав молекулы одного и того же исходного вещества; переход электронов происходит внутри молекулы этого вещества.

Реакции диспропорционирования (самоокисление—самовосстановление) — реакции, при протекании которых один и тот же элемент с одной и той же степенью окисления и окисляется, и восстанавливается, т. е. часть атомов данного элемента отдают электроны другой части атомов этого же элемента.

Метод электронного баланса — метод нахождения коэффициентов в уравнениях ОВР, основанный на том, что число атомов-восстановителей и число атомов-окислителей должно быть таким, чтобы общее число отдаваемых и присоединяемых ими электронов было одинаковым.

Электродный потенциал металла — разность потенциалов, возникающая на границе металл — раствор соли этого металла; измеряется относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю.

Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов) — ряд металлов, расположенных в порядке возрастания алгебраической величины их электродных потенциалов. Слева направо в этом ряду восстановительная активность металлов в водных растворах электролитов уменьшается, а окислительная активность ионов металлов увеличивается.

Электролиз — разложение веществ под действием электрической энергии; окислительно-восстановительный процесс, про-

текающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Анод — положительно заряженный электрод, на котором при электролизе происходит процесс окисления.

Катод — отрицательно заряженный электрод, на котором при электролизе происходит процесс восстановления.

Инертные электроды — электроды, материал которых не участвует в электродных процессах окисления и восстановления; изготавливаются из угля, графита, платины и т. д.

Растворимый анод — анод, который при электролизе окисляется (например, медный анод).

Экзотермические реакции — реакции, протекающие с выделением тепловой энергии.

Эндотермические реакции — реакции, протекающие с поглощением тепловой энергии.

Тепловой эффект реакции — количество теплоты, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции.

Термохимия — раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты реакций.

Энтальпия — характеристика энергетического состояния вещества (теплосодержание); включает в себя внутреннюю энергию вещества. Разность энтальпий продуктов реакции и исходных веществ равна тепловому эффекту реакции, протекающей в открытом сосуде (т. е. при постоянном давлении).

Термохимические уравнения — уравнения химических реакций, в которых указываются их тепловые эффекты.

Гомогенные реакции — реакции, протекающие в гомогенных (однородных) системах, т. е. системах, состоящих из одной фазы.

Гетерогенные реакции — реакции, протекающие в многофазных (гетерогенных) системах на поверхности раздела фаз.

Скорость гомогенной реакции — изменение концентрации какого-либо из участников реакции (реагента или продукта) в единицу времени.

Скорость гетерогенной реакции — количество реагента, вступившего в реакцию за единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Активированный комплекс — характерное для многих реакций переходное состояние, в котором связи в молекулах исходных веществ ослаблены и частично сформированы новые химические связи.

Энергия активации — энергия, необходимая для образования активированного комплекса.

Активные молекулы — молекулы, энергия которых превышает энергию активации, т. е. молекулы, способные образовать активированный комплекс.

Закон действующих масс (закон действия масс): скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Кинетическое уравнение реакции — математическое выражение закона действующих масс, связывающее скорость реакции с концентрациями реагентов.

Правило Вант-Гоффа: скорость большинства химических реакций при повышении температуры на 10° увеличивается от 2 до 4 раз.

Температурный коэффициент скорости реакции — величина, которая показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10° .

Катализ — явление изменения скорости реакций в присутствии катализаторов.

Катализатор — вещество, присутствие которого в реакционной смеси изменяет скорость реакции и которое не расходуется в результате реакции.

Каталитические реакции — реакции, в которых участвуют катализаторы.

Ингибиторы — вещества, в присутствии которых скорость реакций уменьшается (например, ингибиторы коррозии металлов).

Ферменты (энзимы) — биологические катализаторы; вещества, влияющие на скорость биохимических процессов. По своей химической природе являются белками.

Необратимые реакции — химические реакции, которые протекают только в одном направлении и заканчиваются, когда полностью израсходуются все или хотя бы одно из исходных веществ.

Обратимые реакции — химические реакции, которые протекают и в прямом, и в обратном направлениях; любая обратимая реакция достигает состояния химического равновесия.

Химическое равновесие — состояние обратимой химической реакции, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Константа равновесия — отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, равное отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

Принцип Ле-Шателье (принцип подвижного равновесия): внешнее воздействие на равновесную систему приводит к смещению равновесия в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.

Константа диссоциации (ионизации) слабого электролита — отношение произведения равновесных концентраций катионов и анионов к равновесной концентрации недиссоциированных молекул. Константы диссоциации позволяют сравнивать слабые электролиты по их способности диссоциировать на ионы.

Ионное произведение воды — произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- в воде и в любом водном растворе; при $25^\circ C$ равно 10^{-14} .

Водородный показатель (рН) — отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода; используется для характеристики среды водного раствора.

Реакции соединения — это реакции, в ходе которых из двух или нескольких веществ образуется одно вещество более сложного состава.

Реакции разложения — это реакции, при протекании которых из одного сложного вещества образуются два или несколько более простых веществ.

Реакции замещения — это реакции между простыми и сложными веществами, при протекании которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в молекуле сложного вещества. В результате реакции замещения образуются новое простое и новое сложное вещество.

Реакции обмена — это реакции между двумя сложными веществами, молекулы которых обмениваются своими составными частями.

Часть 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В разделах 1.2 и 1.4 обсуждались различные реакции с участием представителей важнейших классов неорганических веществ. В этом разделе мы систематизируем и обобщим уже известную вам информацию, связанную со свойствами и способами получения оксидов, оснований, кислот, амфотерных гидроксидов и солей, и дополним ее некоторыми новыми сведениями.

2.1.1. Оксиды (солеобразующие)

Физические свойства

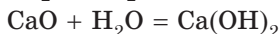
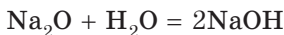
При обычных условиях все основные и амфотерные оксиды находятся в твердом агрегатном состоянии. Среди кислотных оксидов есть твердые (SiO_2 , P_2O_5 , CrO_3 и др.), жидкие (SO_3 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 и др.) и газообразные (CO_2 , SO_2 , NO_2 и др.).

Среди основных оксидов только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Все остальные основные, а также все амфотерные оксиды в воде нерастворимы. Практически все кислотные оксиды (кроме SiO_2) хорошо растворимы в воде.

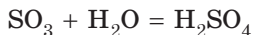
Химические свойства

1. Реакции без изменения степеней окисления

Основные оксиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, при растворении в воде взаимодействуют с ней с образованием растворимых оснований — щелочей, например:



Кислотные оксиды (кроме SiO_2), растворяясь в воде, образуют кислоты, например:

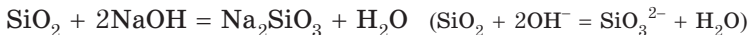
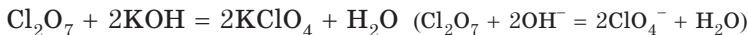
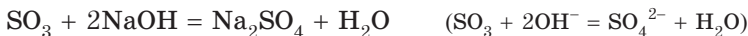


Наиболее характерны для солеобразующих оксидов **кисотно-основные взаимодействия**, в результате которых образуются соли.

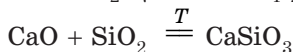
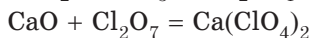
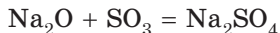
Все основные оксиды (в том числе нерастворимые в воде) взаимодействуют с кислотами:



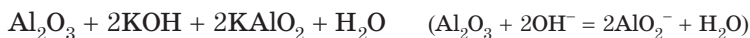
Все кислотные оксиды (в том числе SiO_2) взаимодействуют со щелочами:



При обычных условиях или при нагревании основные и кислотные оксиды взаимодействуют друг с другом:



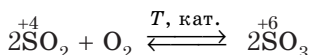
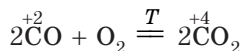
Амфотерные оксиды, сочетая в себе свойства основных и кислотных оксидов, взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами:



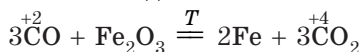
2. Окислительно-восстановительные свойства

Если элемент имеет переменную степень окисления (С. О.), то его оксиды с низкими С. О. могут проявлять **восстановительные свойства**, а оксиды с высокими С. О. — **окислительные**.

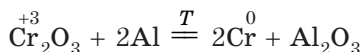
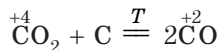
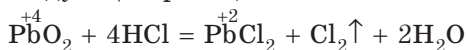
При взаимодействии с кислородом низшие оксиды, проявляя свойства восстановителей, окисляются до высших оксидов:



Восстановительные свойства оксидов, например, оксида углерода (II) используются для получения некоторых металлов из их оксидов:



Окислительные свойства оксидов проявляются, например, в следующих реакциях:

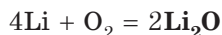


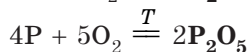
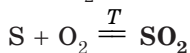
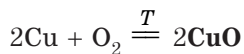
Некоторые оксиды, в которых элемент имеет промежуточную С. О., способны к диспропорционированию:



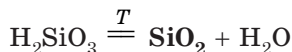
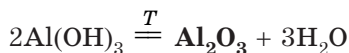
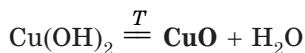
Способы получения

1. Взаимодействие простых веществ — металлов и неметаллов — с кислородом:





2. При нагревании нерастворимых оснований, амфотерных гидроксидов и некоторых кислот происходит их разложение с образованием оксидов и воды (этот процесс называется **дегидратацией**), например:

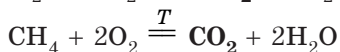
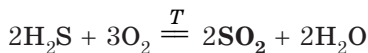


3. Оксиды образуются при термическом разложении некоторых солей:



Характер разложения солей, образованных разными кислотами, более подробно рассматривается в следующих главах, посвященных изучению химии важнейших элементов и их соединений.

4. Некоторые оксиды образуются в результате горения сложных веществ:

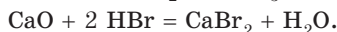
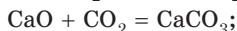
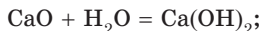


5. Оксиды взаимопревращаются в ходе окислительно-восстановительных реакций, рассмотренных выше.

Рассмотрим ряд типичных заданий, связанных со свойствами и способами получения оксидов.

Задание № 1. С какими из следующих веществ взаимодействует при обычных условиях оксид кальция: Na, H₂O, K₂O, CO₂, Fe(OH)₂, HBr, CuSO₄? Напишите уравнения возможных реакций.

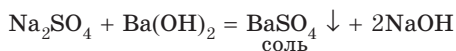
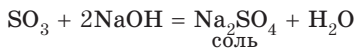
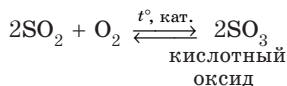
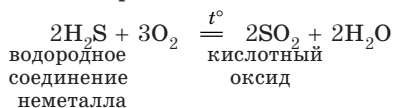
Ответ: Оксид кальция CaO является типичным основным оксидом, он взаимодействует с водой с образованием сильного основания, а также с кислотами и с кислотными оксидами с образованием солей:



С остальными из указанных веществ CaO не реагирует.

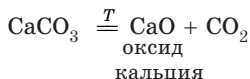
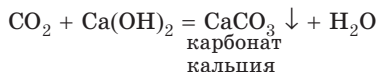
Задание № 2. Предложите конкретный пример превращений, соответствующих схеме: водородное соединение неметалла → кислотный оксид → кислотный оксид → соль → соль.

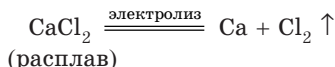
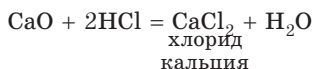
Ответ: Одним из вариантов ответа является:



Задание № 3. При пропускании оксида углерода (IV) через раствор гидроксида кальция выпадает осадок, в результате термического разложения которого образуется вещество, взаимодействующее с соляной кислотой. Какие вещества можно получить при электролизе расплава продукта последней реакции?

Ответ:





В результате электролиза расплава хлорида кальция образуются металлический кальций и газообразный хлор.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Какие из следующих оксидов можно использовать как осушители в эксикаторах (устройство, используемое для обезвоживания препаратов): CaO , CuO , SiO_2 , P_2O_5 , BaO , Fe_2O_3 ? Ответ аргументируйте.
2. Какие из следующих оксидов могут попарно взаимодействовать: оксид натрия, оксид азота (V), оксид кальция, оксид железа (III), оксид серы (VI), оксид кремния (IV), оксид азота (II)? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Для растворения 2,4 г оксида двухвалентного металла потребовалось 6 г 36,5%-ной соляной кислоты. Оксид какого элемента был взят?
4. В какой цвет окрашивается лакмус в водных растворах следующих оксидов: Cs_2O ; SO_2 ; SrO ; CrO_3 ; Cl_2O ?
5. Напишите уравнения реакций окисления или восстановления следующих оксидов: CO ; CO_2 ; SO_2 ; NO .

2.1.2. Основания

Физические свойства

Гидроксиды металлов, проявляющие свойства оснований, при обычных условиях представляют собой твердые вещества. Гидроксиды s-металлов (NaOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 и др.) бесцветны; гидроксиды многих d-металлов окрашены (Cu(OH)_2 — голубой, Fe(OH)_3 — бурый, Ni(OH)_2 — зеленый и т. д.).

Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде и называются **щелочами**. Среди щелочей хуже других растворяются в воде гидроксид лития LiOH и гидроксид кальция Ca(OH)_2 .

Твердые щелочи хранят в закрытой посуде, так как они легко поглощают влагу из воздуха и расплываются. Кроме того, щелочи способны поглощать из воздуха углекислый газ CO_2 , сернистый газ SO_2 , сероводород H_2S и др.

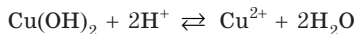
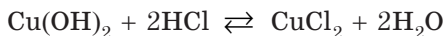
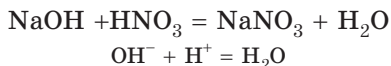
Химические свойства

Основания диссоциируют в водных растворах с образованием гидроксид-ионов OH^- , которые обуславливают общие химические свойства оснований.

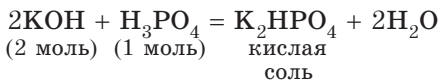
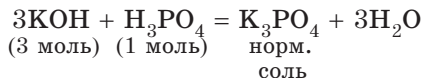
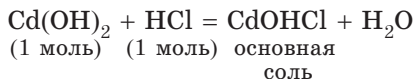
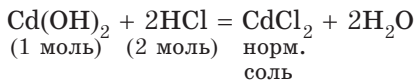
Водные растворы щелочей, содержащие гидроксид-ионы в больших концентрациях, т. е. представляющие собой сильнощелочную среду, изменяют окраску индикаторов: оранжевый **метиловый** становится в них **желтым**, фиолетовый **лакмус** — **синим**, а бесцветный **фенолфталеин** — **малиновым**.

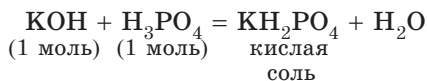
1. Реакции нейтрализации

Общим свойством растворимых и нерастворимых оснований является их способность взаимодействовать с кислотами:



Если в реакциях нейтрализации участвуют многокислотные основания или многоосновные кислоты, то в зависимости от молярного соотношения основания и кислоты могут образовываться либо нормальные, либо кислые, либо основные соли:





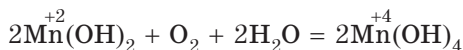
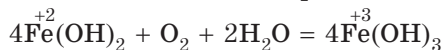
2. Свойства нерастворимых в воде оснований

а) В отличие от щелочей, нерастворимые основания подвергаются термической дегидратации (см. способы получения оксидов в 2.1.1).

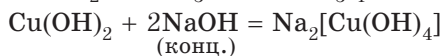
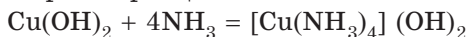
Гидроксиды некоторых металлов разлагаются при обычной температуре, т. е. являются неустойчивыми, например:



б) Гидроксиды, в которых *d*-металлы имеют низкие С. О., способны окисляться кислородом воздуха:



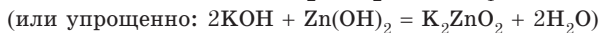
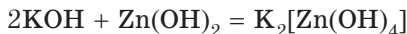
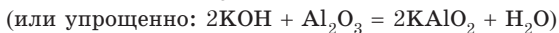
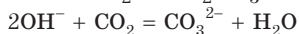
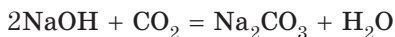
в) Гидроксиды *d*-металлов вступают в реакции комплексообразования; например, в результате образования растворимых комплексных соединений гидроксид меди (II) растворяется в водном растворе аммиака и в концентрированном растворе щелочи:



(Последняя реакция свидетельствует о проявлении гидроксидом меди (II) признаков амфотерности.)

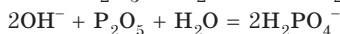
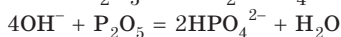
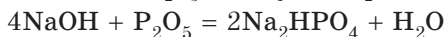
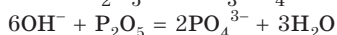
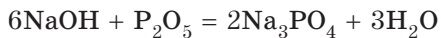
3. Свойства растворимых оснований (щелочей)

а) В отличие от нерастворимых оснований, растворы щелочей взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами:

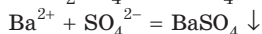
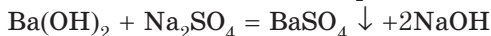
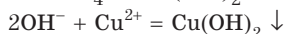
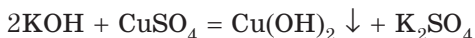


При взаимодействии щелочей с кислотными оксидами, которым соответствуют многоосновные кислоты,

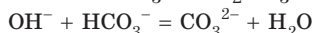
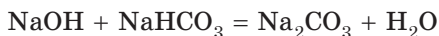
могут быть получены как нормальные, так и кислые соли, например:



б) Растворы щелочей вступают в обменные реакции с растворами солей при условии, что одним из продуктов реакции является либо нерастворимое основание, либо нерастворимая соль:



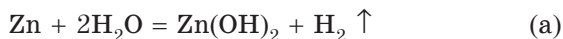
в) Растворы щелочей взаимодействуют с кислыми солями с образованием нормальных солей, например:



г) В растворах щелочей растворяются металлы, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства.

Рассмотрим механизм этих реакций. Металлы, о которых идет речь (Zn, Al, Cr и др.), в воде не растворяются, поскольку при обычных условиях на их поверхности существует так называемая защитная пленка, представляющая собой очень тонкий, но очень прочный и плотный слой оксида данного металла. Поскольку амфотерные оксиды взаимодействуют со щелочами, защитная пленка растворяется в растворе щелочи.

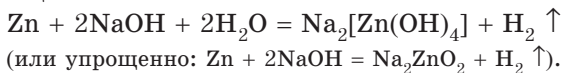
Металл, освобожденный от защитной пленки, взаимодействует с водой, содержащейся в щелочном растворе, например:



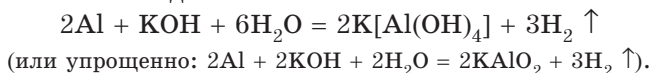
Образующийся при этом амфотерный гидроксид растворяется в щелочи в результате реакции:



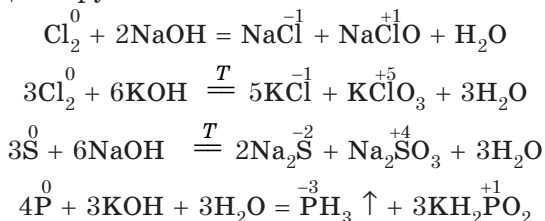
Если сложить уравнения двух последовательно протекающих реакций (а) и (б), получим суммарное уравнение реакции:



Аналогично для алюминия:



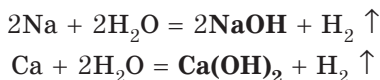
д) В растворах щелочей некоторые неметаллы диспропорционируют:



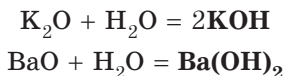
Способы получения

Растворимые в воде основания (щелочи) можно получать одним из следующих способов:

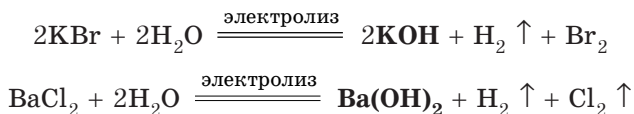
а) взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



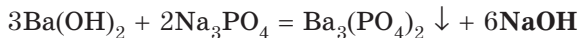
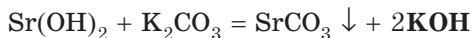
б) взаимодействие оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



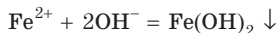
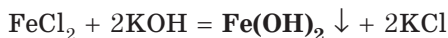
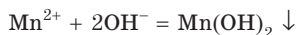
в) электролиз растворов солей, образованных щелочными и щелочноземельными металлами и бескислородными кислотами:



г) некоторые соли щелочноземельных металлов являются нерастворимыми в воде, поэтому при действии растворов гидроксидов этих металлов на растворы сульфатов, карбонатов, фосфатов щелочных металлов получаются растворы щелочей:

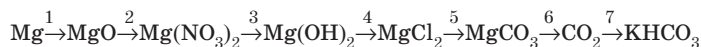


Нерастворимые основания обычно получают, проводя обменные реакции между растворами соответствующих солей и щелочами:

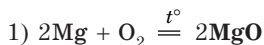


Рассмотрим ряд типичных заданий, связанных со свойствами и способами получения оксидов и оснований.

Задание № 1. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

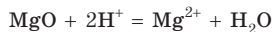
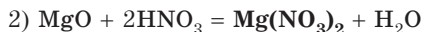


Ответ: Оксид магния MgO образуется при сгорании магния в кислороде:

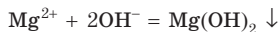
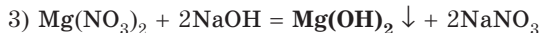


(Эта реакция не может быть выражена ионным уравнением, поскольку в ней не участвуют электролиты, и она протекает не в растворе.)

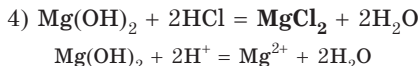
Будучи основным оксидом, MgO взаимодействует с азотной кислотой с образованием нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:



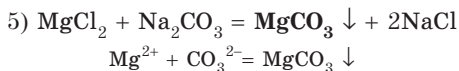
При действии на раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ раствора щелочи выпадает осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



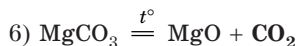
Нерастворимое в воде основание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворимо в кислотах, например, в соляной кислоте:



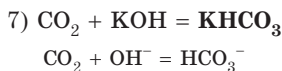
В результате обменной реакции между раствором MgCl_2 и раствором какого-либо карбоната (например, карбоната натрия) образуется нерастворимый карбонат магния:



При нагревании MgCO_3 происходит его разложение с образованием оксида магния и оксида углерода (IV) CO_2 :

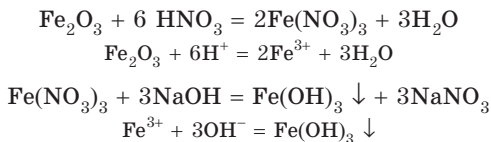


При взаимодействии кислотного оксида CO_2 и щелочи KOH в молярном соотношении 1 : 1 образуется кислая соль — гидрокарбонат калия:



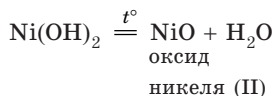
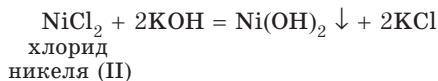
Задание № 2. Как, исходя из оксида железа (III) и имея все необходимые реактивы, получить гидроксид железа (III)? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной формах.

Ответ: Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не может быть получен прямым соединением оксида железа (III) Fe_2O_3 с водой, поскольку этот оксид в воде не растворяется и с ней не взаимодействует. Поэтому вначале Fe_2O_3 нужно растворить в какой-либо сильной кислоте (например, в азотной), а затем на полученный раствор соли подействовать раствором щелочи:



Задание № 3. Как, исходя из хлорида никеля (II) и имея все необходимые реактивы, получить оксид никеля (II)? Напишите молекулярные уравнения соответствующих реакций.

Ответ:



Вопросы, упражнения и задачи

1. Имеются медь, кислород, хлороводородная кислота, вода, металлический натрий. Каким образом можно получить из этих веществ гидроксид меди (II)?
2. Какие из перечисленных оснований могут быть получены взаимодействием соответствующего оксида с водой: KOH, NaOH, Cu(OH)₂, Ca(OH)₂, LiOH, Fe(OH)₃, Ni(OH)₂? Напишите уравнения возможных реакций.
3. Выберите реагенты, с которыми взаимодействует водный раствор гидроксида калия: а) цинк; б) гидрокарбонат калия; в) оксид магния; г) оксид хрома (VI); д) хлорид натрия; е) хлорид железа (III); ж) оксид фосфора (V); з) сера. Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Какую из следующих пар веществ можно использовать для получения гидроксида меди (II):
а) CuSO₄ и Fe(OH)₂; б) CuCl₂ и KOH;
в) Cu и H₂O; г) CuO и H₂O?
5. На полную нейтрализацию смеси 43 г дигидрофосфата кальция и фосфорной кислоты израсходован раствор, содержащий 0,5 моль гидроксида кальция. Определить состав смеси в массовых долях и массу полученного фосфата.

2.1.3. Кислоты

Физические свойства

Большинство кислот при обычных условиях являются жидкостями (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ и др.). Некоторые кислоты представляют собой растворы газов в воде (HCl, H₂S, H₂CO₃, H₂SO₃ и др.). Существуют и твердые кислоты (H₃PO₄, H₃BO₃, HIO₄ и др.).

Жидкие кислоты неограниченно смешиваются с водой. Хорошей растворимостью в воде обладают и твердые кислоты (исключение: H₂SiO₃).

Химические свойства

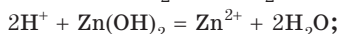
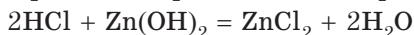
Кислоты диссоциируют в водных растворах с образованием ионов водорода H^+ , которые обуславливают общие химические свойства кислот.

В растворах кислот лакмус и метилоранж имеют **красный цвет**; фенолфталеин не изменяет свой цвет (остается бесцветным).

1. Кисотно-основные свойства

Кислоты взаимодействуют со всеми веществами, проявляющими основные свойства:

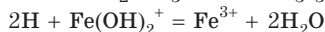
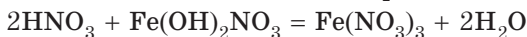
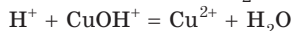
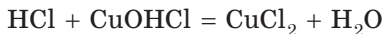
- а) с основаниями (см. реакции нейтрализации в 2.1.2);
- б) с основными оксидами (см. химические свойства оксидов в 2.1.1);
- в) с амфотерными оксидами (см. там же);
- г) с амфотерными гидроксидами, например:



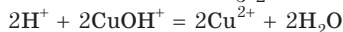
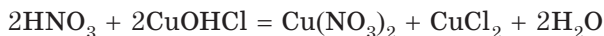
- д) с аммиаком, например:



- е) с основными солями, например:

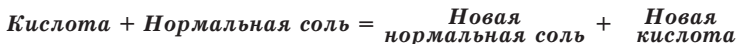


При взаимодействии кислоты с основной солью, содержащей анион другой кислоты, образуются две нормальные соли и вода:



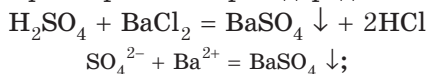
2. Обменные реакции с нормальными солями

При взаимодействии кислоты с нормальной солью, образованной другой кислотой, образуется новая соль и новая кислота:

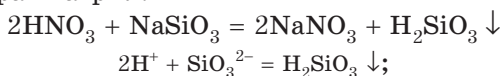


Реакция происходит только в том случае, если в результате образуется нерастворимая соль (нерастворимая

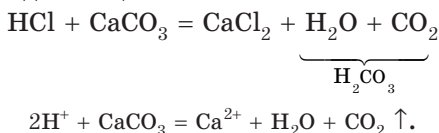
кислота) или если образующаяся кислота более слабая, чем кислота, образовавшая соль. Например, при взаимодействии серной кислоты с хлоридом бария образуется нерастворимая соль сульфат бария и хлороводородная кислота:



при взаимодействии азотной кислоты с силикатом натрия образуется нерастворимая кремниевая кислота и соль нитрат натрия:



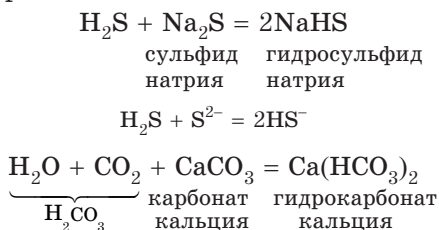
при взаимодействии соляной кислоты с карбонатом кальция образуется более слабая, чем соляная, угольная кислота и хлорид кальция:



При взаимодействии многоосновной кислоты с нормальной солью, образованной этой же кислотой, образуется только один продукт — кислая соль.

Кислота + Нормальная соль = Кислая соль

Например:



3. Окислительно-восстановительные свойства

а) Кислоты как окислители

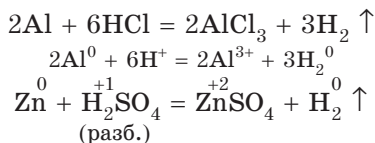
Окислительные свойства кислот проявляются, прежде всего, в реакциях с **металлами**.

Окислительная способность большинства кислот обусловлена присутствием в их составе ионов водорода H^+ , которые могут восстанавливаться металлами до свобод-

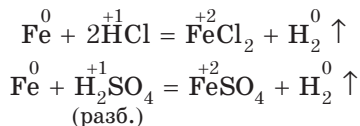
ного водорода H_2^0 . Среди изучаемых нами кислот к таким относятся все кислоты, кроме азотной кислоты HNO_3 любой концентрации и концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Окислительная способность этих кислот обусловлена анионами NO_3^- и SO_4^{2-} , содержащими, соответственно, азот и серу в высших степенях окисления (данные кислоты иногда условно называют «кислотами-окислителями»).

Рассмотрим сначала, как взаимодействуют с металлами обычные кислоты (т. е. кислоты, в которых окислителями являются ионы H^+).

Взаимодействовать с такими кислотами могут только те металлы, восстановительная активность которых больше, чем у водорода. Очевидно, что это металлы, находящиеся в ряду напряжений до водорода (см. 1.4.2). Например:

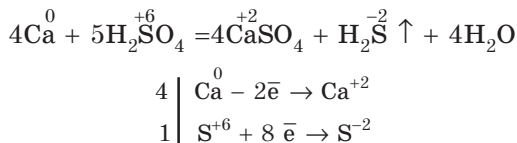


Обратите внимание, что железо, взаимодействуя с такими кислотами, окисляется до солей железа (II):

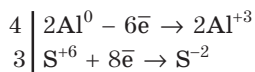
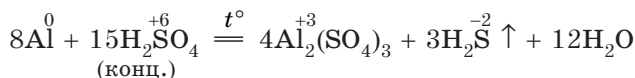


В реакциях концентрированной H_2SO_4 и разбавленной и концентрированной HNO_3 с металлами ионы водорода не проявляют окислительные свойства.

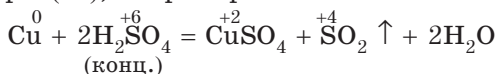
Окислителями в концентрированной H_2SO_4 являются сульфат-ионы SO_4^{2-} , содержащие атом серы в степени окисления +6. Наиболее активные металлы, как правило, восстанавливают эти ионы до сероводорода H_2S , в котором степень окисления серы -2, например:



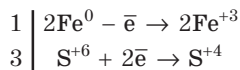
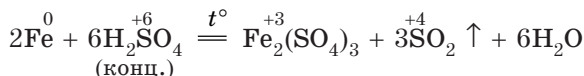
Следует заметить, что такие достаточно активные металлы, как Al, Fe, Cr, при обычных условиях с концентрированной H_2SO_4 не взаимодействуют. Это обусловлено явлением **пассивации** (образование на поверхности металлов плотной защитной пленки). При нагревании защитные пленки разрушаются, и реакции становятся возможными:



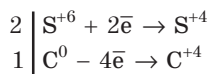
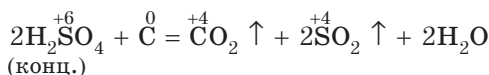
Поскольку ионы SO_4^{-2} являются более сильными окислителями, чем ионы H^+ , концентрированная H_2SO_4 может окислять и те металлы, которые в ряду напряжений находятся правее водорода (исключением являются только наименее активные металлы — золото Au и платина Pt). Все металлы, расположенные от Fe до Ag в ряду напряжений, обычно восстанавливают сульфат-ионы до оксида серы (IV), например:

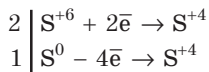
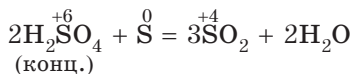


Железо, взаимодействуя при нагревании с концентрированной H_2SO_4 , окисляется до сульфата железа (III):



Концентрированная серная кислота способна окислять и некоторые **неметаллы**, проявляющие достаточно выраженные восстановительные свойства (C, S, P и др.), например:





Окислительные свойства азотной кислоты HNO_3 , характер ее взаимодействия с металлами и неметаллами будут рассмотрены в параграфе, посвященном свойствам азота и его соединений.

б) Кислоты как восстановители

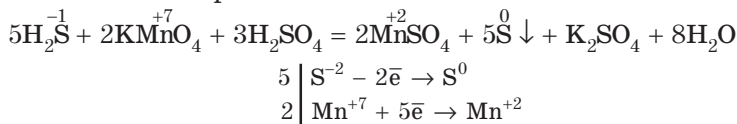
Некоторые кислоты содержат анионы, которые могут проявлять восстановительные свойства. К таким кислотам относятся бескислородные кислоты (HCl , HBr , HI , $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$) и кислородсодержащие кислоты, в которых элемент-кислотообразователь находится в промежуточной степени окисления (HNO_2 , $\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$ и др.). Обратите внимание, что фтороводородная кислота HF не проявляет восстановительных свойств, поскольку фтор является самым электроотрицательным элементом, и ни один окислитель не способен отнять электрон у фторид-иона F^- .

Рассмотрим некоторые реакции, в которых кислоты выступают в роли восстановителей.

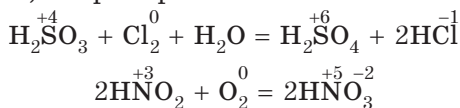
Восстановительные свойства соляной кислоты проявляются, например, в реакции с оксидом свинца (IV), используемой для получения свободного хлора:



Сероводородная кислота в кислой среде способна восстанавливать перманганат калия:

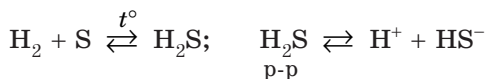
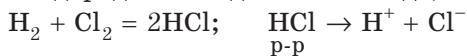


В реакциях с сильными окислителями типичные восстановительные свойства проявляют сернистая и азотистая кислоты, например:

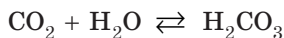
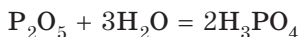


Способы получения

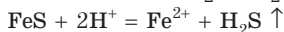
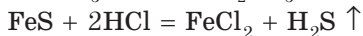
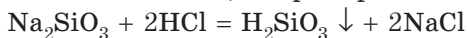
Бескислородные кислоты можно получать синтезом из соответствующих простых веществ-неметаллов и водорода и последующим растворением образующихся газообразных водородных соединений в воде, например:



Кислородсодержащие кислоты образуются при взаимодействии кислотных оксидов с водой:



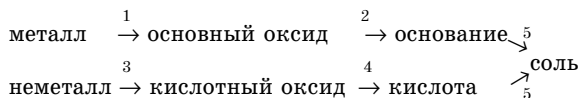
Слабые кислоты можно получать, действуя на их соли более сильными кислотами, например:



Реакции, лежащие в основе промышленных способов получения кислот, которые имеют наибольшее практическое значение, будут рассмотрены в главах, посвященных соответствующим кислотообразующим элементам.

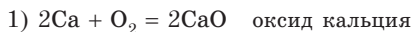
Ниже представлен ряд типичных заданий, связанных со свойствами и способами получения оксидов, оснований и кислот.

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, являющихся примером превращений, которые выражаются следующей схемой:

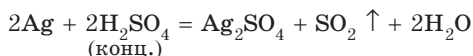


Назовите продукты всех реакций

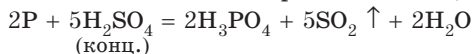
Ответ:



Сульфат-ионы SO_4^{2-} являются более сильными окислителями, чем ионы H^+ , поэтому концентрированная H_2SO_4 может окислять практически все металлы, кроме наименее активных (из наиболее известных и практически важных это золото Au и Pt). Очевидно, что в результате этих реакций, как и в результате реакций с разбавленной H_2SO_4 , образуются соли, но водород не выделяется (!). Продуктами восстановления серной кислоты, в зависимости от активности металла, являются либо сероводород H_2S , либо оксид серы (IV) SO_2 (иногда образуется и свободная сера S), например:

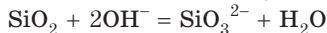
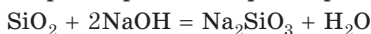


В отличие от разбавленной H_2SO_4 , концентрированная H_2SO_4 способна окислять и некоторые неметаллы, например:

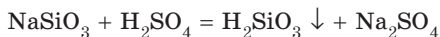


Задание № 3. Каким способом, имея оксид кремния (IV), гидроксид натрия, серную кислоту и воду, можно получить кремниевую кислоту?

Ответ: Готовим раствор NaOH и растворяем в нем SiO_2 :



К полученному раствору NaSiO_3 прибавляем раствор H_2SO_4 :



Полученный осадок H_2SiO_3 отфильтровываем.

Вопросы, упражнения и задачи

- Выберите группу веществ, каждое из которых может взаимодействовать как с соляной кислотой, так и с водным раствором гидроксида калия:
 - Zn , CO_2 , $\text{Be}(\text{OH})_2$;
 - KHCO , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2O_3 ;
 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Al , CuBr_2 ;
 - $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Cu , Cr_2O_3 .
 Напишите уравнения соответствующих реакций.
- С какими из следующих веществ будет реагировать соляная кислота: N_2O_5 , NaOH , K_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, KCl , BaSO_4 , CaO , Fe , Fe_2O_3 , Ag , Ag_2O , AgNO_3 , H_3PO_4 ? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

3. С какими из следующих веществ будет реагировать разбавленная серная кислота: а) хром; б) оксид магния; в) гидроксид бария; г) сульфат кальция; д) карбонат натрия; е) олово; ж) ртуть; з) нитрат магния; и) оксид углерода (IV); к) гидроксид меди (II)? Напишите уравнения возможных реакций в молекулярной и ионной формах.
4. К 1 л 10%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,066$ г/мл) добавили 50 г КОН. Какая соль и в каком количестве образуется? Какова среда полученного раствора: кислая, щелочная, нейтральная?
5. При растворении карбоната натрия в избытке соляной кислоты выделилось 4,48 л (н.у.) газа. Чему равна масса растворенного карбоната натрия?
6. Для полного растворения 12,1 г смеси железа и цинка потребовалось 184 мл 10%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,066 г/мл). Какая масса 20%-ного раствора хлорида бария требуется для полного осаждения сульфатов металлов из полученного раствора? Каковы массовые доли металлов в исходной смеси?
7. Сколько граммов ортофосфорной кислоты получается при растворении 284 г P_2O_5 в избытке воды?
8. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$\text{P} \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$$

2.1.4. Амфотерные гидроксиды

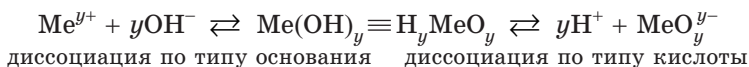
Физические свойства

По агрегатному состоянию амфотерные гидроксиды представляют собой твердые вещества. Эти соединения плохо растворимы в воде и обладают характерным для каждого из них цветом, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ — белого, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — зеленого, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — бурого и т. д.

Химические свойства

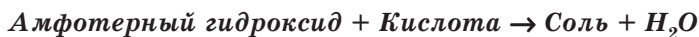
С точки зрения теории электролитической диссоциации, амфотерные гидроксиды — это электролиты, которые при диссоциации образуют одновременно катионы водорода H^+ и гидроксид-анионы OH^- , т. е. диссоцииру-

ют по кислотному и основному типу одновременно. Ионизацию растворенной части амфотерного гидроксида по обоим типам можно представить следующей схемой (без учета ступенчатого характера ионизации):

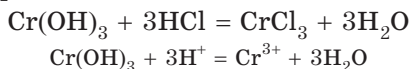


В насыщенном водном растворе амфотерного гидроксида ионы Me^{y+} , OH^- , H^+ и MeO_y^{y-} находятся в состоянии равновесия, поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с кислотами, и с основаниями. При добавлении кислоты равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания, при добавлении основания равновесие смещается в сторону диссоциации по типу кислоты.

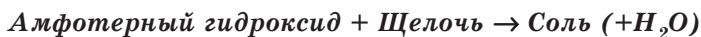
1. Взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотами (основные свойства)



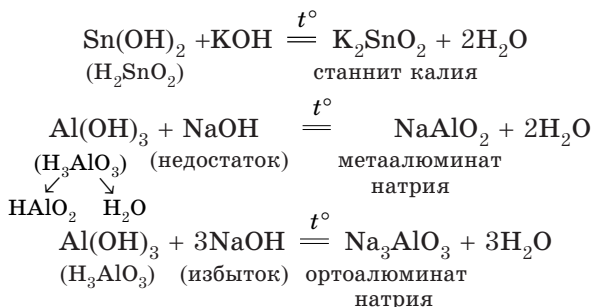
Например:



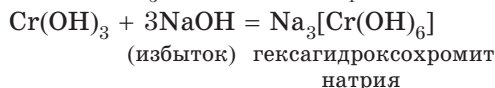
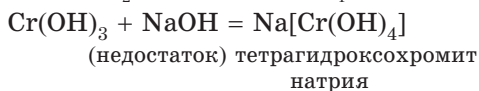
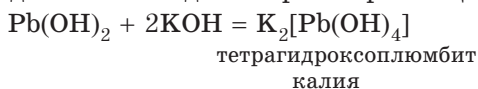
2. Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами (кислотные свойства):



а) Сплавление твердых амфотерных гидроксидов с твердыми щелочами:



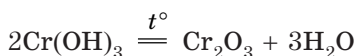
б) Взаимодействие с водными растворами щелочей:



Таким образом, в зависимости от условий протекания реакций между амфотерными гидроксидами и щелочами могут образовываться либо нормальные соли, либо комплексные соли (гидроксокомплексы).

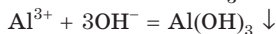
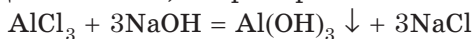
3. Термическое разложение амфотерных гидроксидов

Как и нерастворимые основания, амфотерные гидроксиды разлагаются при нагревании на оксид и воду, например:



Способы получения

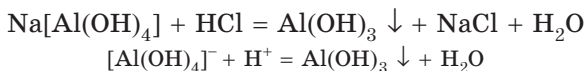
Обычно амфотерные гидроксиды получают таким же способом, как слабые нерастворимые в воде основания, т. е. действуя раствором щелочи на раствор соли соответствующего металла, например:



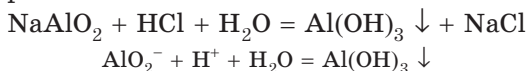
При получении таким способом амфотерного гидроксида следует очень осторожно прибавлять раствор щелочи, поскольку в избытке щелочи образовавшийся гидроксид растворяется:



Если это произошло, то можно выделить Al(OH)_3 и из полученной комплексной соли, подействовав на нее раствором сильной кислоты:



Аналогично можно выделить $\text{Al}(\text{OH})_3$ из метаалюмината натрия:



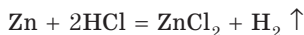
Последняя реакция — это, в сущности, получение $\text{Al}(\text{OH})_3$ как слабой кислоты из раствора соли этой кислоты.

Задание № 1. Как, исходя из металлического цинка и имея необходимые реактивы, двумя способами можно получить гидроксид цинка? Напишите уравнения соответствующих реакций.

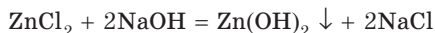
Ответ:

1-й способ

Цинк растворяем в кислоте:

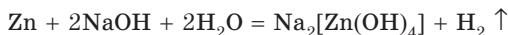


На раствор соли действуем, избегая избытка, раствором щелочи:

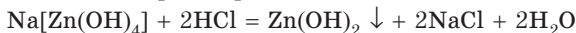


2-й способ

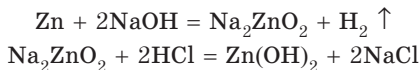
Цинк растворяем в растворе щелочи:



На полученный раствор комплексной соли действуем, избегая избытка, раствором кислоты:

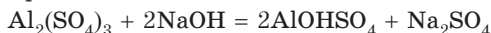


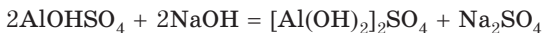
Последние две реакции можно выразить упрощенными уравнениями:



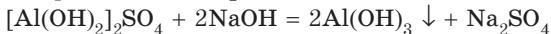
Задание № 2. К раствору сульфата алюминия прибавляют малыми порциями раствор щелочи до избытка. Какие последовательные реакции при этом протекают? Назовите их продукты.

Ответ: При добавлении первых порций раствора щелочи образуются **основные соли** — гидроксосульфат и дигидроксосульфат алюминия:





Прибавление следующей порции раствора NaOH приводит к образованию **гидроксида алюминия**:



Будучи амфотерным гидроксидом, $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке щелочи сначала с образованием **тетрагидроксоалюмината**, а затем — **гексагидроксоалюмината натрия**:



Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите формулы высших оксидов и соответствующих им гидроксидов всех элементов третьего периода. Как изменяются их кислотно-основные свойства при увеличении порядкового номера элементов? Какие из этих соединений проявляют амфотерные свойства? Докажите их амфотерность соответствующими уравнениями реакций.
2. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим схемам:
 - а) соль $\xrightarrow{+X}$ амфотерный гидроксид $\xrightarrow{+Y}$ оксид $\xrightarrow{+Y}$ соль;
 - б) кислота $\xrightarrow{+X}$ амфотерный гидроксид $\xrightarrow{+Y}$ соль;
 - в) основание $\xrightarrow{+O + \text{H}_2\text{O}}$ амфотерный гидроксид.
3. Сколько миллилитров 0,3 М раствора гидроксида натрия следует прибавить к 100 мл децимолярного раствора сульфата алюминия, чтобы полностью осадить катионы Al^{3+} в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$?

2.1.5. Соли

Физические свойства

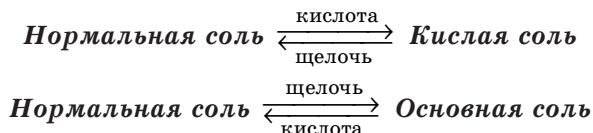
При обычных условиях практически все соли представляют собой твердые вещества с достаточно высокими температурами плавления.

По растворимости в воде соли делятся на хорошо растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые (см. таблицу растворимости). Еще раз обратите внимание, что хорошо растворимыми являются все соли натрия, калия и аммония, все нитраты (соли азотной кислоты) и все ацетаты (соли уксусной кислоты CH_3COOH), а также большинство хлоридов (соли соляной кислоты) и сульфатов (соли серной кислоты). С другой стороны, большинство фосфатов, карбонатов и сульфидов плохо растворимы в воде.

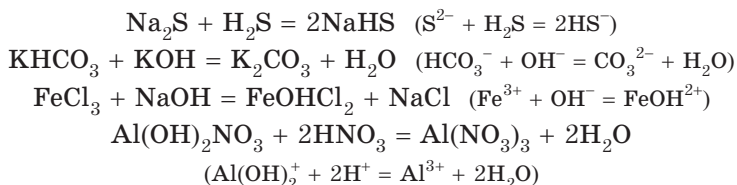
Химические свойства

1. *Обменные реакции* с участием нормальных солей достаточно подробно обсуждались в параграфе 1.2.4, а также при рассмотрении свойств оснований и кислот (см. 2.1.2 и 2.1.3).

К обменным реакциям относятся и взаимопревращения нормальных, кислых и основных солей, которые можно представить следующими схемами:

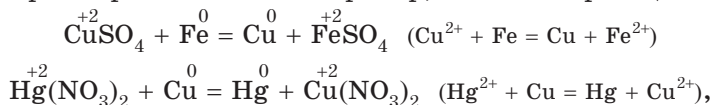


Проиллюстрируем эти схемы конкретными примерами:



2. Соли вступают и в различные окислительно-восстановительные реакции.

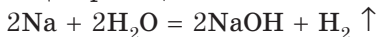
Наиболее типичными среди них являются реакции между растворами солей и металлами. В этих реакциях катионы солей играют роль окислителей, восстанавливаясь до свободных металлов. При решении вопроса о возможности протекания реакций этого типа следует руководствоваться рядом напряжений металлов: более активные металлы восстанавливают менее активные металлы из растворов их солей. Например, возможны реакции:



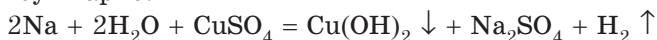
но невозможно протекание этих реакций в обратном направлении.

Щелочные и щелочноземельные металлы не могут участвовать в реакциях этого типа, поскольку их активность столь высока, что они взаимодействуют с водой, в которой растворены соли, и вытесняют из нее водород, а

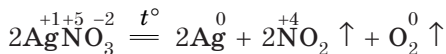
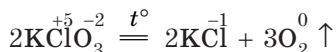
выделяющиеся в избытке гидроксид-ионы с катионами металлов образуют основание. Например, при добавлении натрия к водному раствору сульфата меди (II) происходят следующие реакции:



или суммарно:



Окислительно-восстановительными являются реакции термического разложения многих солей, например:



Другие ОВР с участием солей будут рассмотрены при изучении химии важнейших элементов и их соединений.

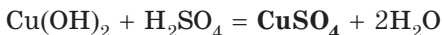
Способы получения

Все важнейшие способы получения солей основаны на тех химических реакциях, которые были рассмотрены выше при изучении свойств оксидов, оснований, кислот и солей.

Эти 10 способов сведены в представленной здесь таблице (нумерация в таблице соответствует порядку изложения способов получения солей в следующем после нее тексте):

	Неметалл	Кислотный оксид	Кислота	Соль
Металл	Соль (10)	—	Соль + H_2 (9)	Соль + металл (8)
Основный оксид	—	Соль (2)	Соль + H_2O (3)	—
Основание	—	Соль + H_2O (4)	Соль + H_2O (1)	Соль + основание (5)
Соль	—	—	Соль + кислота (6)	Соль + соль (7)

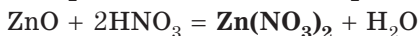
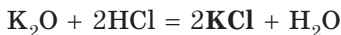
1. Взаимодействие кислот и оснований (реакции нейтрализации), например:



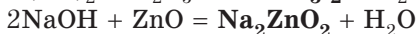
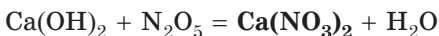
2. Взаимодействие основных или амфотерных оксидов с кислотными оксидами, например:



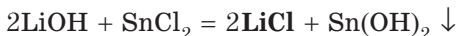
3. Взаимодействие основных или амфотерных оксидов с кислотами, например:



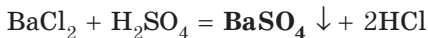
4. Взаимодействие оснований с кислотными или амфотерными оксидами, например:



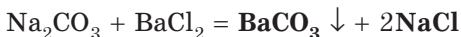
5. Взаимодействие щелочей с солями, например:



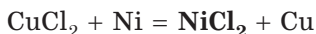
6. Взаимодействие солей с кислотами, например:



7. Взаимодействие солей друг с другом, например:

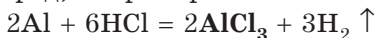


8. Взаимодействие солей с металлами, например:



9. Взаимодействие металлов с кислотами.

При взаимодействии большинства кислот (кроме HNO_3 и конц. H_2SO_4) с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода, наряду с солью образуется водород, например:



Азотная кислота и конц. серная кислота при взаимодействии с металлами также образуют соли, но вместо водорода образуются другие продукты.

10. Взаимодействие металлов с неметаллами. Этим способом могут быть получены соли некоторых бескислородных кислот, например:



Существуют и другие (специфические) способы получения тех или иных солей.

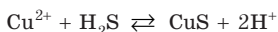
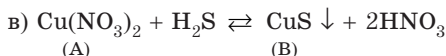
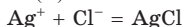
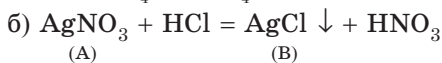
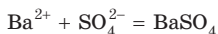
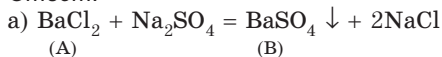
Задание № 1. Приведите по одному примеру обменных реакций для следующих случаев (указано число атомов в формулах веществ):

а) соль А (3 атома) → соль В (6 атомов);

б) соль А (5 атомов) → соль В (2 атома);

в) соль А (9 атомов) → соль В (2 атома).

Ответ:



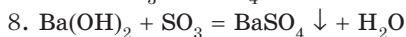
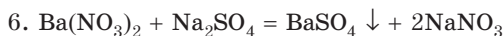
Задание № 2. Предложите по 8 способов получения хлорида натрия и сульфата бария. Какие из них являются идентичными для обеих солей?

Ответ: Способы получения **хлорида натрия**:

1. $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{Na} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$
4. $2\text{NaOH} + \text{CuCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$
5. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4 \downarrow$
7. $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$
8. $\text{NaH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$

Способы получения **сульфата бария**:

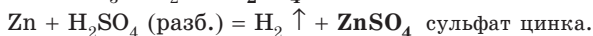
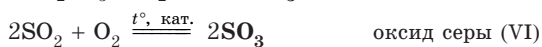
1. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Ba} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$
4. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaOH}$
5. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$



Первые шесть способов получения являются идентичными для обеих солей.

Задание № 3. Получите 10 сложных веществ, имея в распоряжении цинк, серу, кислород, водород, а также необходимые катализаторы и оборудование. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения. Назовите полученные вещества.

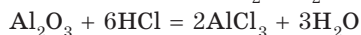
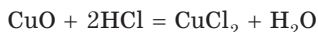
Ответ:



Задание № 4. Используя химические методы, разделите смесь оксида меди (II), оксида алюминия и оксида кремния (IV), выделив каждое вещество в индивидуальном виде.

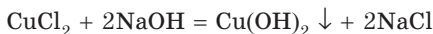
Ответ: Оксид меди (II) CuO — основной оксид; оксид алюминия Al_2O_3 — амфотерный оксид; оксид кремния (IV) SiO_2 — кислотный оксид. Исходя из этого, можно предложить следующий путь разделения смеси этих оксидов.

1. Прибавляем к смеси избыток кислоты (например, соляной). Оксид меди (II) и оксид алюминия растворяются в ней:

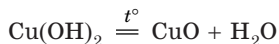


Оксид кремния (IV) не растворяется в HCl ; отфильтровав осадок, получаем **SiO_2 в индивидуальном виде.**

2. К фильтрату, содержащему CuCl_2 и AlCl_3 , прибавляем раствор щелочи (избыток). При этом в осадок выпадает гидроксид меди (II), а AlCl_3 превращается в растворимый алюминат:



Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ отфильтровываем и прокаливает:

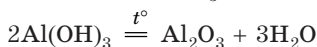


Получаем **CuO в индивидуальном виде.**

3. К фильтрату, содержащему $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, осторожно (малыми порциями) прибавляем раствор кислоты до прекращения образования осадка:



Отфильтрованный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливает:



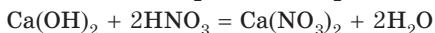
В результате получаем **Al_2O_3 в индивидуальном виде.**

Задание № 5. Выберите простые вещества — металл и неметалл, для которых возможны превращения по схеме:

Простое вещество $\rightarrow$ Оксид $\rightarrow$ Гидроксид $\rightarrow$ Соль.

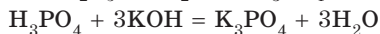
Напишите соответствующие уравнения и названия веществ.

Ответ: В качестве металла можно взять кальций Ca:



нитрат кальция

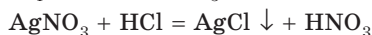
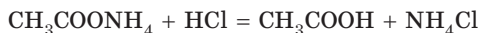
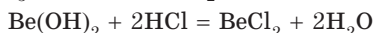
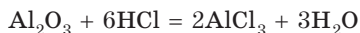
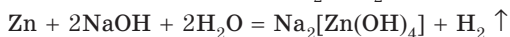
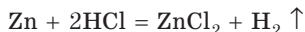
В качестве простого вещества-неметалла можно взять фосфор P:



ортофосфат калия

Задание № 6. Даны вещества: Zn, Cu, BaO, CO_2 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, K_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AgNO_3 , KHCO_3 , H_2S . Выберите среди них такие, которые могут взаимодействовать как с соляной кислотой, так и с водным раствором гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Ответ: Вещества, которые взаимодействуют как с соляной кислотой HCl, так и с водным раствором гидроксида натрия NaOH, это: Zn, Al₂O₃, Be(OH)₂, CH₃COONH₄, AgNO₃, KHCO₃.



Медь Cu и сульфат калия K₂SO₄ не реагируют ни с HCl, ни с NaOH; BaO и Ca(OH)₂ не реагируют с NaOH; CO₂ и H₂S не реагируют с HCl.

Вопросы, упражнения и задачи

- Выберите типы взаимодействий, в результате которых можно получить хлорид меди (II):
 - металл + кислота;
 - основный оксид + кислота;
 - основный оксид + кислотный оксид;
 - основание + кислота;
 - металл + неметалл;
 - соль + кислота.
- Выберите вещества, с которыми взаимодействует водный раствор сульфата меди (II):
 - Mg(OH)₂;
 - Ba(OH)₂;
 - BaCl₂;
 - Hg;
 - Fe;
 - соляная кислота;
 - сероводородная кислота.
- Некоторую массу карбоната кальция внесли в раствор соляной кислоты, и после полного растворения соли масса образовавшегося раствора увеличилась по сравнению с массой исходного раствора соляной кислоты на 5,6 г. Вычислить, какая масса карбоната кальция была внесена.
- Имеется смесь сульфида, сульфата и хлорида натрия. К растворенной в воде смеси массой 10 г добавили избыток суль-

фата меди (II), при этом образовалось 4,8 г осадка. К раствору другой порции смеси массой 5 г добавили избыток хлорида бария, при этом выпал осадок массой 2,33 г. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

5. Некоторую массу соли состава $\text{MeCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где Me — металл II A группы) прокалили до постоянной массы. Выделившиеся газообразные продукты пропустили через склянки с концентрированной серной кислотой и известковой водой. Масса первой склянки увеличилась на 0,9 г, а во второй выпало 1,0 г осадка. Твердый остаток, полученный после прокаливания соли, содержит 40% кислорода по массе. Определите состав и массу исходной соли.

2.1.6. Реакции гидролиза солей

При растворении солей в воде, кроме процесса диссоциации их на ионы, может происходить также процесс взаимодействия образующихся ионов соли с молекулами воды*, в ходе которого ионы соли связываются либо с ионами H^+ , либо с ионами OH^- (из молекул H_2O). В первом случае в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- , и среда становится щелочной; во втором — увеличивается концентрация ионов H^+ , и среда становится кислой. Очевидно, что связывание ионов соли с ионами H^+ или OH^- (из молекул H_2O) может происходить только в том случае, если в результате этого связывания образуются малодиссоциирующие частицы (молекулы или сложные ионы).

● *Взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуются слабые электролиты (малодиссоциирующие вещества), называется гидролизом соли.*

Если ионы соли не могут образовать с ионами воды малодиссоциирующих соединений, то гидролиз соли не происходит.

* В данном случае речь идет не о гидратации ионов, которая происходит без разрушения молекул воды (см. 1.1.15).

Например, при растворении в воде хлорида натрия NaCl образующиеся ионы Na^+ и Cl^- не связываются с ионами OH^- или H^+ из молекул H_2O , так как NaOH и HCl — сильные электролиты и существуют в растворе только в виде ионов. Хлорид натрия NaCl — это соль, содержащая катион сильного основания и анион сильной кислоты, т. е. соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой.

Этот пример позволяет сделать вывод: **соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, гидролизу не подвергаются; концентрации ионов H^+ и OH^- в их водных растворах сохраняются такими же, как в воде, т. е. среда этих растворов нейтральная (NaNO_3 , CaCl_2 , KMnO_4 , Cs_2SO_4 и др.).**

Разумеется, нет смысла говорить о гидролизе солей, которые практически нерастворимы в воде.

Все остальные соли гидролизуются; их можно разделить на 3 типа:

I. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.

II. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.

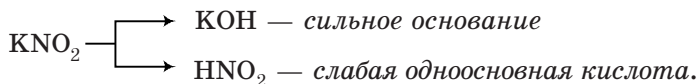
III. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

Рассмотрим примеры гидролиза различных типов солей.

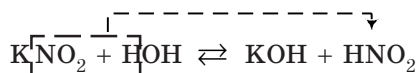
I. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу по аниону. Эти соли образованы катионом сильного основания и *анионом слабой кислоты*, который связывает катион водорода H^+ из молекулы воды, образуя слабый электролит (кислоту).

Составим молекулярное и ионные уравнения гидролиза нитрита калия KNO_2 .

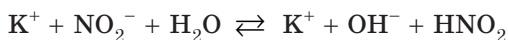
Эта соль образована слабой одноосновной кислотой HNO_2 и сильным основанием KOH , что можно изобразить схематически так:



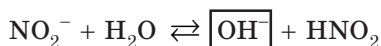
МОЛЕКУЛЯРНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИДРОЛИЗА:



ПОЛНОЕ ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ:



СОКРАЩЕННОЕ ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ:



Каков механизм гидролиза этой соли?

Уравнение
диссоциации
соли:



Уравнение
диссоциации
воды:



Эти ионы
соединяются
и образуют
молекулы
слабого
электролита
 HNO_2

Эти ионы остаются
в растворе

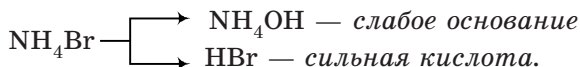
Так как ионы H^+ соединяются в молекулы слабого электролита HNO_2 , их концентрация уменьшается и равновесие процесса диссоциации воды по принципу Лешателье смещается вправо: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В растворе увеличивается концентрация свободных гидроксид-ионов OH^- . Поэтому раствор соли KNO_2 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Таким образом, **растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, представляют собой щелочную среду.**

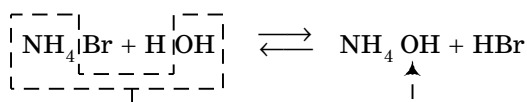
II. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются по катиону. Эти соли образованы *катионом слабого основания* и *анионом сильной кислоты*. Катион соли связывает гидроксид-ион OH^- воды, образуя слабый электролит (основание).

Составим молекулярное и ионные уравнения гидролиза бромид аммония NH_4Br .

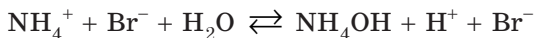
Эта соль образована слабым однокислотным основанием NH_4OH и сильной кислотой HBr :



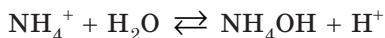
Молекулярное уравнение гидролиза:



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:

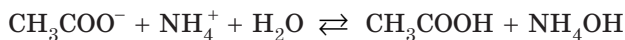
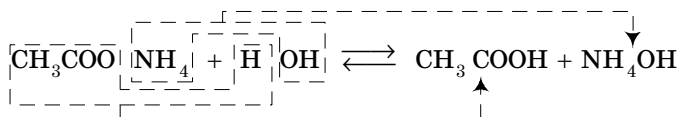
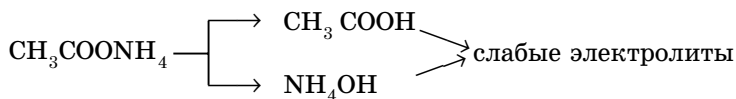


При растворении в воде соли NH_4Br катионы аммония NH_4^+ связываются с гидроксид-ионами OH^- воды, образуя слабый электролит — гидроксид аммония NH_4OH . В растворе появляется избыток ионов водорода H^+ . Среда раствора соли NH_4Br — кислая, $\text{pH} < 7$.

Таким образом, **растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, представляют собой кислую среду.**

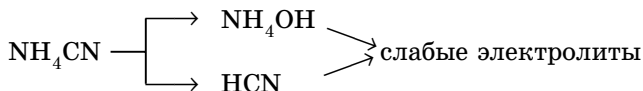
III. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются одновременно и по катиону, и по аниону. Эти соли образованы *катионом слабого основания*, который связывает ион OH^- из молекулы воды и образует слабое основание, и *анионом слабой кислоты*, который связывает ион H^+ из молекулы воды и образует слабую кислоту. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания, которые образуются в результате гидролиза.

Пример 1. Составим уравнения гидролиза ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Эта соль образована слабой уксусной кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH :

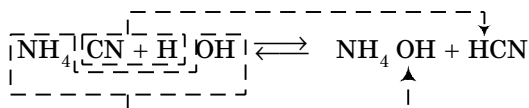


Реакция раствора соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — нейтральная ($\text{pH} = 7$), потому что $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH})$.

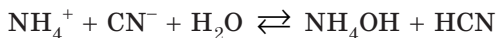
Пример 2. Составим уравнения гидролиза цианида аммония NH_4CN . Эта соль образована слабой кислотой HCN и слабым основанием NH_4OH :



МОЛЕКУЛЯРНОЕ УРАВНЕНИЕ:



ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ:



Реакция раствора соли NH_4CN — слабощелочная ($\text{pH} > 7$), потому что $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) > K_{\text{д}}(\text{HCN})$ (см. табл. 18).

Ступенчатый гидролиз

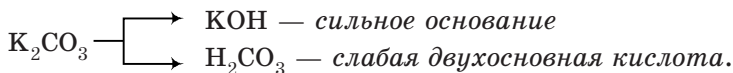
Гидролиз солей может протекать ступенчато.

Если соль образована *слабой многоосновной кислотой и сильным основанием*, число ступеней гидролиза зависит от основности слабой кислоты. В водном растворе таких солей на первых ступенях гидролиза образуют-

ся **кислая соль вместо кислоты** и сильное основание. Ступенчато гидролизуются соли Na_2SO_3 , Rb_2CO_3 , K_2SiO_3 , Li_3PO_4 и др.

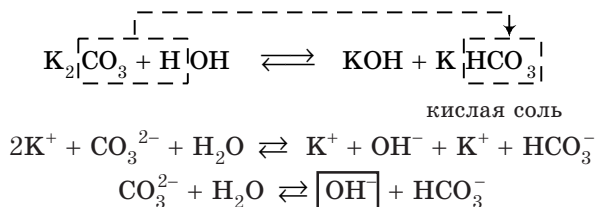
Составим молекулярное и ионное уравнения гидролиза карбоната калия K_2CO_3 .

Гидролиз этой соли протекает по аниону, потому что она образована слабой кислотой H_2CO_3 и сильным основанием KOH :



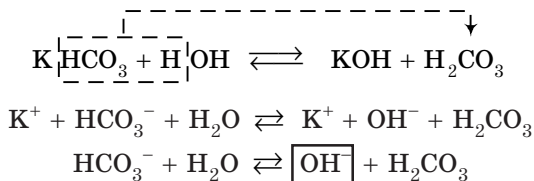
Так как H_2CO_3 — **двухосновная кислота**, гидролиз K_2CO_3 протекает по двум ступеням.

ПЕРВАЯ СТУПЕНЬ:



Продуктами первой ступени гидролиза K_2CO_3 являются кислая соль KHCO_3 и гидроксид калия KOH .

ВТОРАЯ СТУПЕНЬ (гидролиз кислой соли, которая образовалась в результате первой ступени):

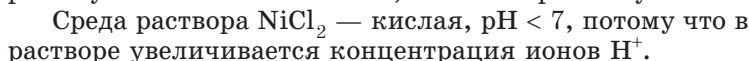


Продуктами второй ступени гидролиза K_2CO_3 являются гидроксид калия и слабая угольная кислота H_2CO_3 . Гидролиз по второй ступени протекает в значительно меньшей степени, чем по первой ступени.

Среда раствора соли K_2CO_3 — щелочная ($\text{pH} > 7$), потому что в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- .

Составим молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлорида никеля (II) NiCl_2 .

ПЕРВАЯ СТУПЕНЬ:


$$\begin{array}{c} \text{[NiOH][Cl]} + \text{H[OH]} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + \text{HCl} \\ \text{-----} \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Ni} \end{array}$$


Степень гидролиза. Необратимый гидролиз

Гидролиз — процесс обратимый для большинства солей. В состоянии равновесия только небольшая часть ионов соли гидролизуется. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза (h).

Степень гидролиза равна отношению числа гидролизированных молекул соли к общему числу растворенных молекул:

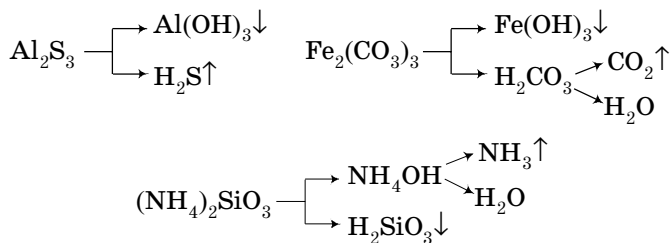
$$h = \frac{n}{N} \cdot 100\%,$$

где n — число молекул соли, подвергшихся гидролизу; N — общее число растворенных молекул соли.

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, повышении его температуры степень гидролиза увеличивается.

Однако некоторые соли полностью разлагаются водой, т. е. для них гидролиз является необратимым.

Необратимому (полному) гидролизу подвергаются соли, которые образованы *слабым нерастворимым или летучим основанием и слабой летучей или нерастворимой кислотой*. Такие соли не могут существовать в водных растворах. К ним, например, относятся:



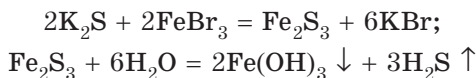
Составим уравнение гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3 :



Гидролиз сульфида алюминия Al_2S_3 протекает практически полностью до образования гидроксида алюминия Al(OH)_3 и сероводорода H_2S .

Поэтому в результате обменных реакций между водными растворами некоторых солей не всегда образуются

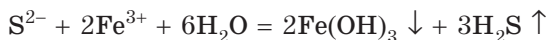
две новые соли. Одна из этих солей может подвергаться необратимому гидролизу с образованием соответствующего нерастворимого основания и слабой летучей (нерастворимой) кислоты. Например:



Суммируя эти уравнения, получаем:



или в ионном виде:

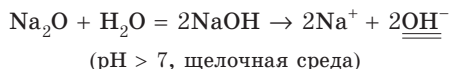


Гидролиз солей — частный случай процессов гидролиза различных неорганических и органических веществ. Эти процессы представляют собой **реакции полного или частичного разложения веществ под действием воды**.

Задание № 1. Какие значения pH ($= 7$, > 7 , < 7) имеют водные растворы следующих веществ: оксид натрия, нитрат натрия, карбонат натрия, сероводород, оксид серы (VI), сульфат магния? Ответ поясните, написав в случае необходимости уравнения реакций.

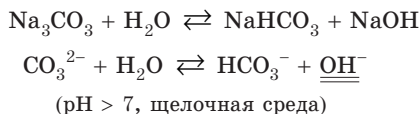
Ответ:

Оксид натрия Na_2O в водном растворе взаимодействует с водой, при диссоциации образующегося гидроксида натрия появляется избыток гидроксид-ионов:

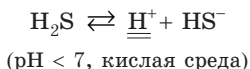


Нитрат натрия NaNO_3 — негидролизующаяся соль, которая не изменяет нейтральный характер водной среды, pH = 7.

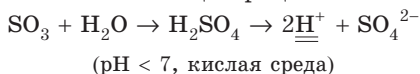
Карбонат натрия Na_2CO_3 гидролизуется по аниону, результатом чего является повышение концентрации гидроксид-ионов:



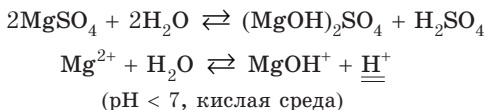
Молекулы **сероводорода** H_2S при растворении в воде диссоциируют по кислотному типу, что обуславливает повышение концентрации ионов водорода:



Оксид серы (VI) SO_3 , являясь кислотным оксидом, при растворении в воде образует серную кислоту, диссоциация которой увеличивает концентрацию ионов H^+ :

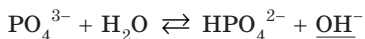
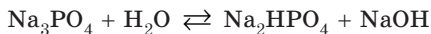


Сульфат магния MgSO_4 гидролизуеться по катиону, результатом чего является повышение концентрации ионов водорода:

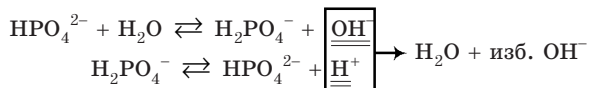


Задание № 2. Даны разбавленные водные растворы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата натрия. Почему в одном из растворов фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет, в другом — в слабо-розовый, а в третьем остается бесцветным?

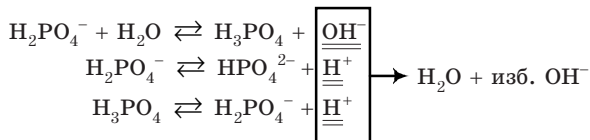
Ответ: Фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет в растворе Na_3PO_4 , поскольку в результате его гидролиза среда раствора становится **сильнощелочной**:



Цвет фенолфталеина в растворе Na_2HPO_4 — слабо-розовый, поскольку наряду с гидролизом анионов HPO_4^{2-} , приводящим к увеличению концентрации ионов OH^- , происходит заметная диссоциация образующихся в результате гидролиза ионов H_2PO_4^- , обуславливающая увеличение концентрации ионов H^+ . Эти ионы нейтрализуют часть ионов OH^- , и среда становится **слабощелочной**:



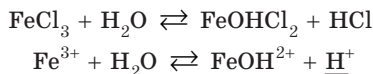
В растворе NaH_2PO_4 степень гидролиза H_2PO_4^- с образованием ионов OH^- оказывается меньше, чем степень диссоциации этих же ионов и образующихся молекул фосфорной кислоты, поэтому среда раствора NaH_2PO_4 — **слабокислая**, и фенолфталеин остается бесцветным:



Задание № 3. При добавлении каких из перечисленных ниже реагентов к раствору хлорида железа (III) гидролиз этой соли усиливается: HCl , ZnCl_2 , Na_2CO_3 , NH_4Cl , Zn , H_2O ?

Ответ:

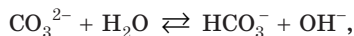
Хлорид железа гидролизуется по катиону:



Как видно из этого уравнения, результатом гидролиза является увеличение концентрации ионов водорода H^+ . Согласно принципу Ле-Шателье, если прибавляемые реагенты способствуют **уменьшению концентрации H^+** , то равновесие процесса гидролиза смещается вправо, т. е. гидролиз усиливается.

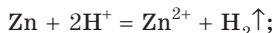
Концентрация ионов H^+ уменьшается:

- а) при добавлении Na_2CO_3 , так как в результате гидролиза этой соли образуются ионы OH^- :



которые связывают ионы H^+ ;

- б) при внесении в раствор FeCl_3 цинка, так как он взаимодействует с ионами H^+ :



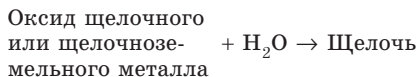
- в) при добавлении воды гидролиз также усиливается, так как при разбавлении раствора степень гидролиза увеличивается.

Хлороводород HCl диссоциирует в водном растворе с образованием ионов H^+ , соли ZnCl_2 и NH_4Cl гидролизуются по катиону, что приводит к увеличению концентрации ионов H^+ . Поэтому добавление этих веществ к раствору FeCl_3 смещает равновесие гидролиза влево, т. е. подавляет гидролиз.

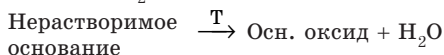
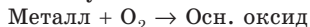
Материал для повторения раздела 2.1

Для закрепления изученного в этой главе материала приведем общие схемы реакций, представляющие важнейшие химические свойства и способы получения оксидов, оснований, кислот, амфотерных гидроксидов и солей.

Химические свойства основных оксидов:



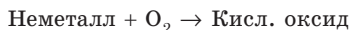
Способы получения основных оксидов:



Химические свойства кислотных оксидов:



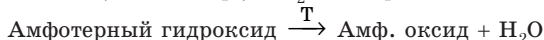
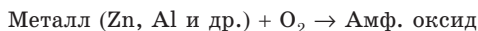
Способы получения кислотных оксидов:



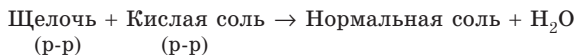
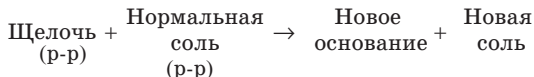
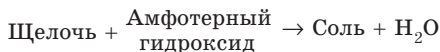
Химические свойства амфотерных оксидов:



Способы получения амфотерных оксидов:



Химические свойства растворимых оснований (щелочей):



Способы получения щелочей:

Щелочной или
щелочноземельный металл + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Щелочь} + \text{H}_2 \uparrow$

Оксид щелочного
или щелочноземельного металла + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Щелочь}$

Щелочь + Соль $\rightarrow$ Новая соль ($\downarrow$) + Щелочь
(р-р) (р-р)

Химические свойства нерастворимых оснований:

Нерастворимое
основание + Кислота $\rightarrow$ Соль + H_2O

Нерастворимое основание $\xrightarrow{T}$ Осн. оксид + H_2O

Способ получения нерастворимых оснований:

Нормальная соль + Щелочь (р-р) $\rightarrow$ Нерастворимое основание + Новая соль

Химические свойства кислот:

Кислота + Основание $\rightarrow$ Соль + H_2O

Кислота + Основной оксид $\rightarrow$ Соль + H_2O

Кислота + Амфотерный гидроксид $\rightarrow$ Соль + H_2O

Кислота + Амфотерный оксид $\rightarrow$ Соль + H_2O

Кислота + Основная соль $\rightarrow$ Нормальная соль + H_2O

Кислота + Нормальная соль $\rightarrow$ Новая кислота + Новая соль

Кислота + Металл $\rightarrow$ Соль + $\text{H}_2 \uparrow$

Способы получения кислот:

Неметалл + $\text{H}_2 \rightarrow$ Водородное соединение неметалла $\xrightarrow[\text{в воде}]{\text{растворение}}$ Бескислородная кислота
(Cl_2 , S и др.)

Кислотный оксид + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Кислородсодержащая кислота

Химические свойства амфотерных гидроксидов:

Амфотерный гидроксид + Кислота $\rightarrow$ Соль + H_2O

Амфотерный гидроксид + Щелочь $\rightarrow$ Соль + H_2O

Способы получения амфотерных гидроксидов:

Нормальная
соль
(р-р) + Щелочь
(р-р) $\rightarrow$ Амфотерный
гидроксид + Новая
соль

Химические свойства солей:

Нормальная
соль
(р-р) + Щелочь
(р-р) $\rightarrow$ Новая
соль + Новое
основание

Нормальная
соль + Кислота $\rightarrow$ Новая соль + Новая
кислота

Соль (1) + Соль (2) $\rightarrow$ Соль (3) + Соль (4)
(р-р) (р-р)

Соль + Металл $\rightarrow$ Новая соль + Новый металл
(р-р)

Способы получения солей:

Кислота + Основание $\rightarrow$ Соль + H_2O

Кислота + Осн. оксид $\rightarrow$ Соль + H_2O

Основание + Кисл.оксид $\rightarrow$ Соль + H_2O

Осн. оксид + Кисл. оксид $\rightarrow$ Соль

Соль (р-р) + Щелочь (р-р) $\rightarrow$ Соль + Основание

Соль + Кислота $\rightarrow$ Соль + Кислота

Соль (1) + Соль (2) $\rightarrow$ Соль (3) + Соль (4)

Соль (1) + Металл (1) $\rightarrow$ Соль (2) + Металл (2)
(р-р) (р-р)

Кислота + Металл $\rightarrow$ Соль + $\text{H}_2\uparrow$

Металл + Неметалл $\rightarrow$ Соль

2.2. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как известно, все химические элементы и образуемые ими простые вещества делятся на металлы и неметаллы.

К металлам относится большинство химических элементов (около 80). Это *s*-элементы, находящиеся в главных подгруппах I и II групп (кроме водорода и гелия), *d*-элементы (по 10 в каждом большом периоде), *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды), а также часть *p*-элементов.

В этом разделе будут рассмотрены химические свойства и способы получения наиболее практически значимых металлов и их соединений. К таким металлам относятся щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba), магний Mg, алюминий Al, железо Fe. Будут даны также краткие сведения о важнейших соединениях хрома Cr, марганца Mn и меди Cu.

Среди этих металлов семь относятся к так называемым «металлам жизни», т. е. металлам, соединения которых входят в состав живых организмов и играют важную биологическую роль. Такими металлами являются: Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn*.

В конце параграфов, посвященных этим металлам, кратко рассматривается их биологическая роль, а также применение металлов и их соединений в медицине.

Перед изучением этой главы советуем вам повторить параграфы 1.1.7, 1.1.13 и 1.4.2, в которых обсуждались электронное строение атомов металлов, строение кристаллической решетки простых веществ-металлов, восстановительная активность металлов.

* К «металлам жизни» традиционно относят еще три металла, которые в этом разделе не изучаются: цинк Zn, кобальт Co, молибден Mo.

2.2.1. Общие физические свойства металлов

При обычных условиях все металлы (кроме жидкой ртути Hg) представляют собой твердые вещества. Кристаллическая решетка металлов образуется за счет металлической связи (см. 1.1.13). Особенностью металлической кристаллической решетки является наличие в ней свободных электронов. Именно они могут переносить электричество и теплоту, обуславливая важнейшие физические свойства металлов — **электропроводность** и **теплопроводность**.

Другими общими физическими свойствами металлов, также обусловленными особенностями кристаллической структуры металлов, являются:

- металлический блеск, непрозрачность;
- пластичность (ковкость, плавкость, тягучесть);
- склонность к образованию сплавов.

Наряду с целым рядом общих характерных свойств, среди металлов имеются очень существенные различия. Существует несколько классификаций металлов в зависимости от того или иного свойства.

Например, по плотности металлы делятся на **легкие** ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) и **тяжелые** ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$). Самый легкий металл — литий, самый тяжелый — осмий.

По температуре плавления металлы делятся на **легкоплавкие** ($T_{\text{пл.}} < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) и **тугоплавкие** ($T_{\text{пл.}} > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Самый легкоплавкий металл — ртуть ($T_{\text{пл.}} = -38,9 \text{ }^\circ\text{C}$). Это единственный металл, находящийся при обычных условиях в жидком состоянии. Самый тугоплавкий — вольфрам ($T_{\text{пл.}} = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$), используется в электролампах в качестве нити накаливания.

В очень широких пределах различаются металлы по твердости. Например, натрий и калий — **мягкие**, их можно даже резать ножом. Такие металлы, как хром, титан — очень **твердые**, их применяют для изготовления металлообрабатывающих инструментов.

Большое различие наблюдается и в степени содержания металлов в земной коре. К наиболее **распространенным** относятся алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний (8,05; 4,70; 2,96; 2,50; 2,50; 1,87% от массы земной коры, соответственно).

Металлы, содержание которых в земной коре оценивается тысячными и менее долями процента, классифицируются как **рассеянные** (литий, скандий, цезий и др.) и **редкоземельные** (лантаноиды). Есть также ряд искусственно полученных металлов, не имеющих в природе устойчивых изотопов (франций, актиний, полоний и др.).

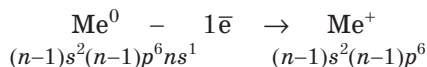
2.2.2. Металлы главной подгруппы I группы (щелочные металлы)

Электронное строение атомов и ионов

Строение внешнего и предвнешнего электронных слоев атомов щелочных металлов выражается следующими электронными формулами:

${}^3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	$\downarrow$ — Радиус атомов увеличивается — Прочность связи электрона внешнего слоя с ядром уменьшается — Способность атомов к отдаче электрона (т. е. восстановительные свойства) усиливается
${}^{11}\text{Na}$	$\dots 2s^2 2p^6 3s^1$	
${}^{19}\text{K}$	$\dots 3s^2 3p^6 4s^1$	
${}^{37}\text{Rb}$	$\dots 4s^2 4p^6 5s^1$	
${}^{55}\text{Cs}$	$\dots 5s^2 5p^6 6s^1$	
${}^{87}\text{Fr}$	$\dots 6s^2 6p^6 7s^1$	

Отдавая один электрон с внешнего слоя, атомы щелочных металлов превращаются в однозарядные катионы, имеющие устойчивую конфигурацию соответствующего благородного газа:



(Электронная конфигурация иона Li^+ аналогична электронной конфигурации атома гелия — $1s^2$.)

Физические свойства

Щелочные металлы* представляют собой вещества серебристо-белого цвета, которые быстро тускнеют на воздухе вследствие окисления. Для предотвращения контакта с воздухом щелочные металлы хранят под слоем керосина в герметически закрытых сосудах.

* Элемент франций Fr является радиоактивным, не имеющим стабильных изотопов; в природе не встречается. Поэтому свойства франция здесь не обсуждаются.

Все щелочные металлы, кроме лития, очень мягкие, легко режутся ножом. Плотность металлов увеличивается с $0,53 \text{ г/см}^3$ у лития до $1,90 \text{ г/см}^3$ у цезия. Плотность Li, Na и K меньше 1 г/см^3 , поэтому при внесении в воду они плавают на ее поверхности.

Щелочные металлы легкоплавки: температура плавления понижается в подгруппе от 180°C у лития до 28°C у цезия.

Нахождение в природе. Способы получения

Щелочные металлы в природе встречаются только в виде соединений, что обусловлено их чрезвычайно высокой химической активностью. Наиболее распространены являются натрий и калий, важнейшие природные соединения которых:

NaCl — галит (каменная, или поваренная соль);

NaNO_3 — натриевая селитра (чилийская селитра);

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль (мирабилит);

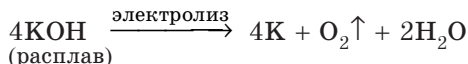
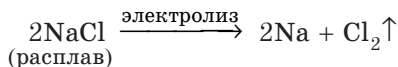
$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сильвинит;

KCl — сильвин;

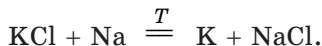
KNO_3 — калиевая селитра;

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит.

Важнейший способ получения щелочных металлов в свободном виде — электролиз расплавов их соединений (обычно хлоридов или щелочей), например:



Калий иногда получают из расплава KCl, действуя на него металлическим натрием в вакууме:



Химические свойства

Щелочные металлы являются **самыми активными металлами**; многие реакции с ними протекают очень бурно (иногда сопровождаются взрывом, поэтому проводить их следует весьма осторожно).

Во всех реакциях щелочные металлы играют роль **восстановителей**, продуктами их окисления являются различные ионные соединения, кристаллические решетки которых содержат ионы металлов с зарядом +1.

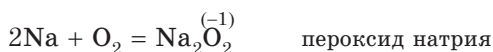
К важнейшим реакциям щелочных металлов относятся:

1. Взаимодействие с кислородом

Обратите внимание, что только литий окисляется кислородом до нормального оксида:



Основным продуктом окисления натрия является пероксид:



а калий, рубидий и цезий сгорают в кислороде с образованием супероксидов (надпероксидов):



2. Взаимодействие с галогенами с образованием галогенидов

Примеры реакций:



3. Взаимодействие с серой и с фосфором

В результате образуются соответственно сульфиды и фосфиды, например:

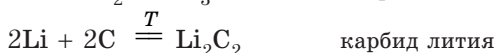


4. Взаимодействие с водородом с образованием гидридов



5. Взаимодействие с азотом, углеродом

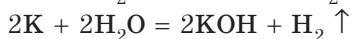
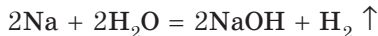
Эти реакции наиболее характерны для лития, который с азотом взаимодействует даже при обычной температуре:



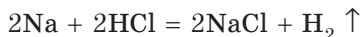
6. Взаимодействие с водой

Возможность взаимодействия щелочных металлов с водой обусловлена тем, что они находятся в начале ряда напряжений металлов, т. е. обладают очень высокой восстановительной активностью и могут окисляться даже ионами водорода из воды.

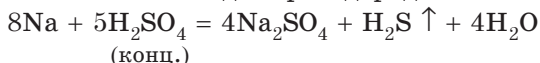
В результате реакций образуются растворы щелочей и выделяется водород, который иногда самовоспламеняется:



7. Взаимодействие с кислотами



Концентрированную серную кислоту щелочные металлы восстанавливают до сероводорода:



Важнейшие соединения щелочных металлов

Оксиды

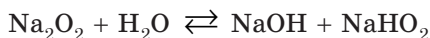
Общая формула Me_2O . Твердые вещества, хорошо растворимые в воде. По химическим свойствам — **типичные основные оксиды**, проявляют все общие свойства этого класса соединений.

Гидроксиды

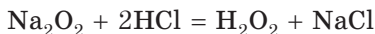
Общая формула MeOH . NaOH и KOH — белые, не прозрачные, твердые кристаллические вещества. Очень прочные, не разлагаются при плавлении. В воде хорошо растворяются с выделением большого количества теплоты. Называются едкими щелочами (NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали). В водных растворах нацело диссоциированы и проявляют химические свойства **сильных оснований**.

Пероксиды

Общая формула Me_2O_2 . Твердые вещества, растворимые в воде. Можно рассматривать как соли пероксида водорода H_2O_2 , проявляющего слабокислотные свойства. В водном растворе гидролизуются как соли слабой кислоты:

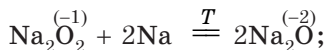


Сильные кислоты вытесняют из пероксидов металлов пероксид водорода:

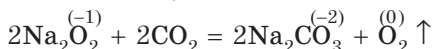


Кислород в пероксидах металлов имеет промежуточную степень окисления (-1), поэтому они могут проявлять как свойства окислителей, так и свойства восстановителей.

Например, пероксид натрия Na_2O_2 как окислитель взаимодействует с натрием; эту реакцию используют для получения оксида натрия:

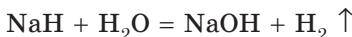


а в реакции с углекислым газом проявляются и окислительные, и восстановительные свойства Na_2O_2 (реакция диспропорционирования);



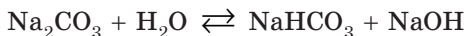
Гидриды

Общая формула **MeH**. Неустойчивые соединения, имеющие ионное строение. Легко разлагаются водой:



Соли

Наиболее важными являются соли Na и K. Почти все они растворимы в воде. Соли, образованные щелочными металлами и сильными кислотами, гидролизу не подвергаются. Соли, образованные слабыми кислотами, в воде гидролизуются, например:



Характер среды растворов этих солей щелочной.

Соли щелочных металлов окрашивают пламя горелки в различные цвета:

Li^+ — красно-коричневый,

Na^+ — желтый,

K^+ — фиолетовый,

Rb^+ — красный,

Cs^+ — фиолетовый.

Это свойство используется для качественного анализа, т. е. для обнаружения этих катионов.

Наиболее важными в практическом применении являются следующие соли:

NaCl — поваренная соль,
NaHCO₃ — питьевая сода,
Na₂CO₃ — кальцинированная сода,
Na₂SO₄ · 10H₂O — глауберова соль,
NaNO₃ — натриевая селитра,
KNO₃ — калиевая селитра,
K₂CO₃ — поташ.

Биологическая роль и применение в медицине соединений натрия и калия

Натрий и калий являются **биогенными элементами**, т. е. элементами, играющими важную роль в живых организмах, в частности, в организме человека.

Ионы Na⁺ являются главными внеклеточными катионами в жидкой среде организма. Их общая масса в организме человека составляет примерно 100 г. Поскольку это значительно больше, чем 10⁻²% от массы тела человека (в среднем она равна 70 кг), натрий относят к **макроэлементам** организма.

К макроэлементам относится и калий, ионы которого K⁺ являются главными внутриклеточными катионами; их общая масса в организме человека равна приблизительно 250 г.

В медицине находят широкое применение следующие соединения натрия и калия:

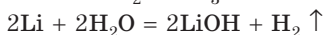
- а) 0,9% -ный раствор NaCl является физиологическим раствором, используется для инъекций;
- б) пищевая сода NaHCO₃ применяется как средство для понижения кислотности желудочного сока, поскольку вследствие гидролиза раствор NaHCO₃ имеет слабощелочной характер среды;
- в) глауберова соль Na₂SO₄ — известное слабительное средство;
- г) перманганат калия KMnO₄ в виде разбавленных водных растворов используется как антисептическое средство для полосканий слизистых оболочек горла, промывания желудка при пищевых отравлениях и т. д. Его антисептические свойства, т. е. способность убивать болезнетворные микроорганизмы, обусловлены высокой окислительной активностью;

д) некоторые соли калия применяются как компоненты лекарственных препаратов, нормализующих сердечную деятельность.

Соли калия (KCl , KNO_3 , K_2SO_4) применяются в качестве калийных удобрений, необходимых для роста и развития сельскохозяйственных растений.

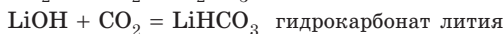
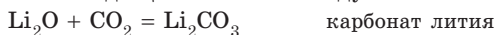
Задание № 1. Какие вещества могут образоваться, если металлический литий оставить на воздухе? Напишите уравнения возможных реакций и названия их продуктов.

Ответ: Литий при обычных условиях взаимодействует с содержащимися в воздухе кислородом, азотом и парами воды:

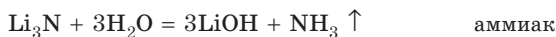


гидроксид лития

Оксид и гидроксид лития вступают в реакции с углекислым газом, также входящим в состав воздуха:



Нитрид лития под действием паров воды гидролизуется:



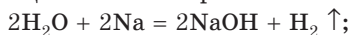
Оксид лития также взаимодействует с парами воды:



Задание № 2. Приведите примеры взаимодействия воды с пятью Na-содержащими веществами, относящимися к разным классам. Назовите эти вещества.

Ответ: Вода взаимодействует:

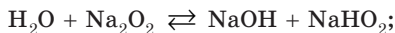
а) с простым веществом — натрием:



б) с оксидом натрия:



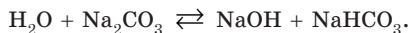
в) с пероксидом натрия (гидролиз):



г) с гидридом натрия:



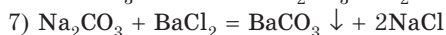
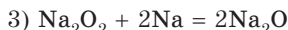
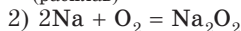
д) с карбонатом натрия (гидролиз):



Задание № 3. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепь превращений:



Ответ: 1) $2\text{NaCl} \xrightarrow[\text{(расплав)}]{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$



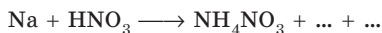
Вопросы и упражнения

- Какие из щелочных металлов являются наиболее распространенными элементами в земной коре?
- Установите соответствие между символом частицы и ее электронным строением:

1) Na^+	А) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
2) K^0	Б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
3) Rb^+	В) $1s^2 2s^2 2p^6$
	Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
	Д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4s^6$
- С какими из следующих веществ взаимодействует металлический калий: H_2 , Al_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, S , H_2O , P_2O_5 ? Напишите уравнения возможных реакций.
- Какой из следующих наборов включает вещества, с каждым из которых может вступать в реакцию гидроксид калия:

1) HNO_3 ; CuO ; NaNO_3	2) Al ; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; KH_2PO_4
3) Zn ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; SO_2	4) CO_2 ; NaHCO_3 ; CaO
- При электролизе водного раствора какой из следующих солей в прианодном пространстве образуется кислая среда: KF ; KCl ; KBr ; KI ?
- Почему твердый гидроксид калия нельзя хранить в открытом сосуде?
- Какое свойство пероксида натрия позволяет использовать его как источник кислорода в замкнутых помещениях (например, на подводных лодках)?
- В какой цвет окрашивается пламя газовой горелки при внесении в него кристаллика поваренной соли?

9. Предложите пять способов получения гидроксида натрия.
10. Допишите формулы продуктов и методом электронного баланса составьте уравнение следующей реакции:



2.2.3. Металлы главной подгруппы II группы (щелочноземельные металлы и магний)

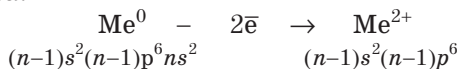
Электронное строение атомов и ионов

В главную подгруппу II группы входят металлы бериллий Be, магний Mg и щелочноземельные металлы кальций Ca, стронций Sr и барий Ba. Элемент радий Ra не имеет стабильных изотопов, существующих в природе. В этом параграфе рассматриваются свойства магния и щелочноземельных металлов.

Электронное строение атомов этих металлов (конфигурации внешнего и предвнешнего электронных слоев):

$^{12}_{\text{Mg}}$	$\dots 2s^2 2p^6 3s^2$	$\left. \begin{array}{l} \text{— Радиус атомов увеличивается} \\ \text{— Прочность связи электронов} \\ \text{внешнего слоя с ядром} \\ \text{уменьшается} \\ \text{— Восстановительная способность} \\ \text{усиливается} \end{array} \right\}$
$^{20}_{\text{Ca}}$	$\dots 3s^2 3p^6 4s^2$	
$^{38}_{\text{Sr}}$	$\dots 4s^2 4p^6 5s^2$	
$^{56}_{\text{Ba}}$	$\dots 5s^2 5p^6 6s^2$	

Отдавая с внешнего слоя два электрона, атомы этих металлов превращаются в двухзарядные катионы, имеющие устойчивую конфигурацию соответствующего инертного газа:



Физические свойства

В свободном состоянии магний и щелочноземельные металлы представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы.

Магний устойчив на воздухе. Щелочноземельные металлы, как и щелочные, легко окисляются кислородом воздуха, поэтому их также хранят в закрытых сосудах под слоем керосина.

По сравнению со щелочными металлами магний и щелочноземельные металлы имеют бóльшую плотность (от 1,54 г/см³ у кальция до 3,76 г/см³ у бария) и более высокие температуры плавления (порядка 600–800 °С).

Нахождение в природе. Способы получения

Как и щелочные металлы, магний и щелочноземельные металлы встречаются в природе только в виде соединений.

Важнейшими природными соединениями наиболее распространенных среди данных металлов — магния и кальция — являются:

MgCO_3 — магнезит;

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит;

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая (английская) соль;

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ — доломит;

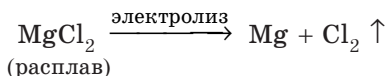
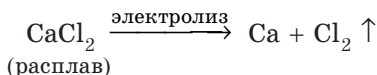
CaCO_3 — кальцит (известняк, мел, мрамор);

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс;

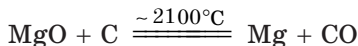
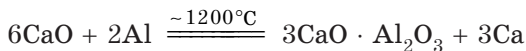
CaF_2 — флюорит;

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфорит.

Важнейший способ получения магния и кальция — электролиз расплавов их хлоридов:



При очень высоких температурах возможно восстановление кальция и магния из их оксидов соответственно алюминием и углеродом:



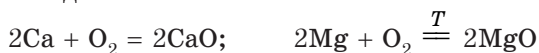
(Первый способ называется алюмотермическим, второй — карботермическим.)

Химические свойства

По химическим свойствам щелочноземельные металлы очень похожи на щелочные металлы, а магний имеет существенные отличия.

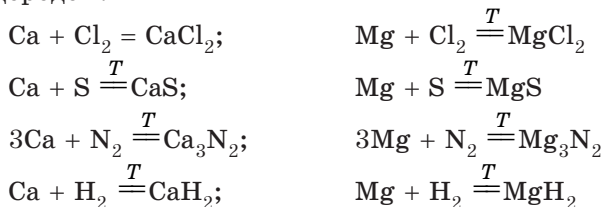
Во всех реакциях магний и щелочноземельные металлы играют роль восстановителей и окисляются с образованием различных ионных соединений, содержащих ионы этих металлов с зарядом +2.

Щелочноземельные металлы уже при обычных условиях окисляются кислородом воздуха, а магний сгорает на воздухе при нагревании до 600 °С; в результате образуются оксиды:

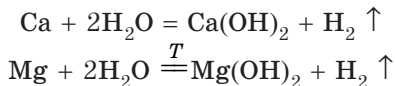


(Магний сгорает ослепительно белым пламенем, что используется в магниевых фотовспышках.)

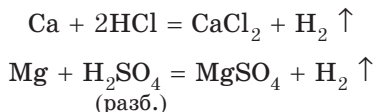
Все рассматриваемые металлы при определенных условиях взаимодействуют с галогенами, серой, азотом, водородом:



Щелочноземельные металлы активно взаимодействуют с холодной водой, а магний реагирует только с кипящей водой:



Находясь значительно левее водорода в ряду напряжений, щелочноземельные металлы и магний энергично вытесняют водород из кислот:

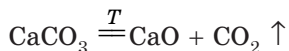


Важнейшие соединения магния и щелочноземельных металлов

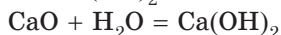
Оксиды

Общая формула MeO . Твердые тугоплавкие вещества белого цвета. По химическим свойствам — **типичные основные оксиды**.

Оксиды щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде, взаимодействуя с ней с образованием щелочей. Особенно важной является реакция оксида кальция с водой. Технический оксид кальция получают обжигом природного известняка при 900–1000 °С и называют **жженой известью**:



Процесс взаимодействия жженой извести с водой называется **гашением**; поэтому CaO называют также **негашеной известью**, а $Ca(OH)_2$ — **гашеной известью**:



Оксид магния получают обжигом магнезита:

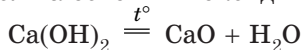


поэтому его называют **жженой магнезией**.

В отличие от оксидов щелочноземельных металлов, MgO очень плохо растворяется в воде.

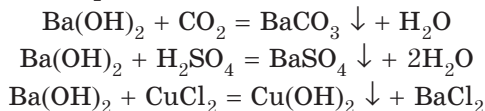
Гидроксиды

Общая формула $Me(OH)_2$. По физическим свойствам — твердые кристаллические вещества белого цвета, при нагревании разлагаются на основной оксид и воду, например:



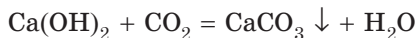
В ряду $Ca(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2$ растворимость в воде существенно увеличивается. Насыщенные водные растворы $Ca(OH)_2$ называют «известковой водой», а $Ba(OH)_2$ — «баритовой водой».

По химическим свойствам гидроксиды щелочноземельных металлов являются сильными основаниями, поэтому легко реагируют с кислотными оксидами, кислотами и некоторыми солями:



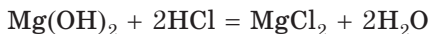
Наибольший практический интерес представляет гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в технике — «гашеная известь»). Смесь гашеной извести с песком и водой называется известковым раствором, который широко используется в строительном деле.

Затвердевание известкового раствора происходит сначала из-за испарения воды, а затем в результате поглощения из воздуха углекислого газа и образования карбоната кальция:



Эта химическая реакция является также причиной помутнения «известковой воды» на воздухе.

Нерастворимый в воде гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ проявляет свойства слабого основания и легко растворяется в кислотах:



Соли

Из наиболее важных солей щелочноземельных металлов растворимыми в воде являются хлориды и нитраты. Карбонаты, сульфаты, фосфаты либо малорастворимы в воде, либо практически нерастворимы. Все соли рассматриваемых металлов представляют собой типично ионные соединения с кристаллической структурой и высокими температурами кипения и плавления.

Соли щелочноземельных металлов окрашивают бесцветное пламя горелки в различные цвета:

Ca^{2+} — кирпично-красный;

Sr^{2+} — карминово-красный;

Ba^{2+} — зеленовато-желтый.

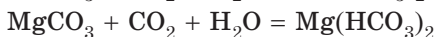
Присутствие в природной воде растворимых солей кальция и магния обуславливает ее **жесткость**.

Жесткость воды

В природных водах в тех или иных количествах содержатся практически все известные металлы в виде своих растворимых солей. В наибольших концентрациях присутствуют ионы натрия, калия, кальция, магния. В зависимости от их общего содержания природные воды делятся на **соленые** (морские) и **пресные** (озерные, речные, подземные).

Качество пресных вод, используемых для хозяйственно-бытовых и промышленных нужд, в значительной мере обусловлено количеством растворенных в них солей, прежде всего солей кальция и магния. Повышенное содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} придает воде отрицательное качество, называемое **жесткостью**.

Содержащиеся в природе нерастворимые в воде карбонаты CaCO_3 и MgCO_3 под воздействием воды и присутствующего в воздухе углекислого газа способны превращаться в гидрокарбонаты, которые хорошо растворяются в воде:

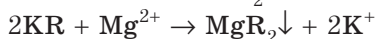
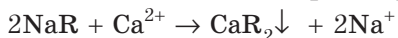


Этот процесс широко осуществляется в природных условиях, приводя к выносу размываемых известняков в поверхностные воды, а затем — в моря и океаны.

В природные воды переходят и содержащиеся в земной коре растворимые соли CaCl_2 , CaSO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 и др.

В жесткой воде плохо развариваются продукты питания, так как катионы Ca^{2+} с белками пищи образуют нерастворимые соединения. В такой воде плохо завариваются чай, кофе.

В жесткой воде плохо мылится мыло. Мыла — это **растворимые** натриевые или калиевые соли органических кислот, и их состав можно условно выразить формулой NaR и KR , где R — органический кислотный остаток. При использовании мыла в жесткой воде катионы Na^+ и K^+ в молекулах мыла замещаются катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , что приводит к образованию **нерастворимых** солей:



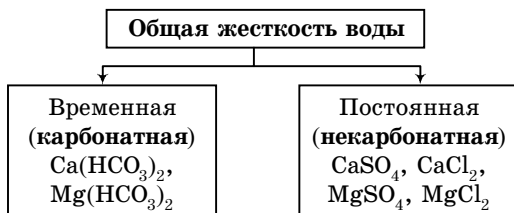
На образование этих солей, образующих хлопьевидный осадок, бесполезно расходуется мыло.

В паровых котлах из-за жесткой воды образуется накипь, что приводит к их быстрому выводу из строя.

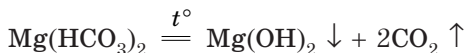
Таким образом, **жесткость воды** — это совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Для устранения или понижения жесткости воды используют различные методы. При выборе их **различают**

жесткость воды постоянную и временную. Эта не совсем точная, но традиционно используемая терминология означает следующее: временная жесткость может быть частично устранена кипячением воды, а постоянная — нет. Это различие объясняется химическим составом солей, содержащих катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} :



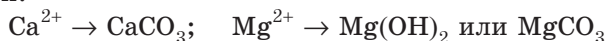
Временная жесткость обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении воды переходят в нерастворимые соединения и выпадают в осадок:



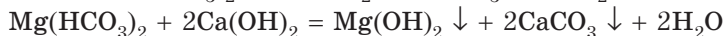
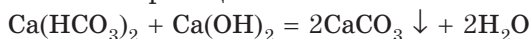
В последнем случае выпадает в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так как он обладает меньшей растворимостью, чем MgCO_3 .

Постоянная жесткость обусловлена наличием сульфатов и хлоридов кальция и магния, которые при кипячении не образуют нерастворимых соединений и продолжают оставаться в воде в растворенном состоянии.

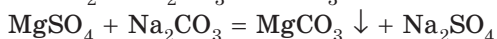
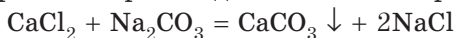
Уменьшение жесткости воды, используемой для хозяйственно-бытовых и промышленных нужд, осуществляется химическими методами, приводящими к переводу ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в состав нерастворимых соединений:



Временную гидрокарбонатную жесткость устраняют добавлением **гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$** . При этом происходят химические реакции:



Постоянную жесткость устраняют добавлением соды Na_2CO_3 . При этом происходят химические реакции:

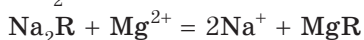
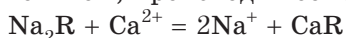


В целях одновременного устранения обоих видов жесткости применяют смесь гашеной извести и соды (**содо-во-известковый метод**).

Современные способы умягчения воды основаны на применении катионитов (**катионитный способ**).

Катионитами называются твердые вещества, содержащие в своем составе подвижные катионы, способные обмениваться на другие ионы. Эти соединения можно условно выразить формулой Na_2R , где R — сложный анион.

При пропускании жесткой воды через колонку, заполненную катионитом, происходит обмен катионов:



В катионите задерживаются катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , а в раствор переходят безвредные ионы Na^+ ; в результате этого процесса жесткость воды уменьшается.

Биологическая роль и применение в медицине соединений кальция и магния

В организме человека кальций и магний являются макроэлементами.

Общее содержание кальция в человеческом организме — около 1 кг. Практически весь кальций входит в состав солей, являющихся основой костной ткани (гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, карбонат CaCO_3 и др.).

Магний в организме человека находится в виде ионов Mg^{2+} , а также комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и другими органическими соединениями. Общая масса магния в организме около 30 г.

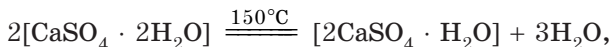
В растительных организмах магний играет чрезвычайно важную роль, так как в качестве комплексообразователя входит в состав молекул хлорофилла, представляющих собой комплексные соединения магния с органическими соединениями и играющих важную роль в процессе фотосинтеза.

В медицине широко используются различные соединения кальция и магния:

а) карбонат кальция CaCO_3 (обычно природного происхождения) входит в состав комплексных препаратов с витамином D (типа «Кальций-Д₃-никомед»), используемых для укрепления костной системы организма;

б) растворы хлорида кальция CaCl_2 вводятся внутривенно для повышения свертываемости крови;

в) из природного гипса при нагревании получают так называемый жженный гипс:



который используется в травматологии для изготовления гипсовых повязок при переломах, в стоматологии — для слепков полости рта. Это основано на способности жженого гипса при замешивании с водой снова превращаться в твердый гипс:



г) горькая (английская) соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — известное слабительное средство;

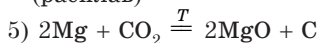
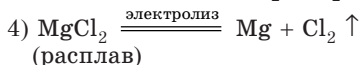
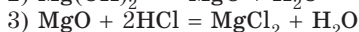
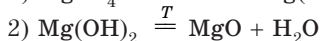
д) жженая магнезия MgO широко используется как антиацидное средство, т. е. средство для понижения кислотности желудочного сока при язвенной болезни, гастрите и других заболеваниях;

е) тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — высушивающее средство, применяется в качестве присыпок.

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

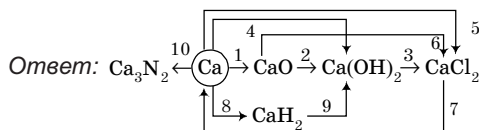


Ответ: 1) $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$



(Обратите внимание на последнюю реакцию, в ходе которой магний восстанавливает оксид углерода (IV), «отнимая» у него кислород.)

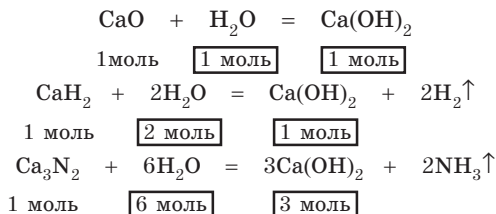
Задание № 2. Составьте схему известных вам превращений, отражающих генетическую связь между кальцием и его соединениями (10 переходов). Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить эти превращения. Назовите все соединения кальция, участвующие в превращениях.



1. $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ (оксид кальция)
2. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ (гидроксид кальция)
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
(хлорид кальция)
4. $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$
5. $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ (или: $\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$)
6. $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CaCl}_2 \xrightarrow[\text{(расплав)}]{\text{электролиз}} \text{Ca} + \text{Cl}_2 \uparrow$
8. $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ (гидрид кальция)
9. $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$
10. $3\text{Ca} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_3\text{N}_2$ (нитрид кальция)

Задание № 3. Имеется смесь, содержащая по 1 моль оксида кальция, гидроксида кальция и нитрида кальция. Какое максимальное количество воды может вступить в реакцию с этой смесью? Сколько граммов гидроксида кальция при этом образуется?

Ответ:



Как видно из приведенных уравнений, общее количество воды составляет: $n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ моль} + 2 \text{ моль} + 6 \text{ моль} = 9 \text{ моль}$; общее количество образующегося гидроксида кальция

$$n[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1 \text{ моль} + 1 \text{ моль} + 3 \text{ моль} = 5 \text{ моль}.$$

$$\text{Следовательно: } m[\text{Ca}(\text{OH})_2] = n[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot M[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5 \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль} = 370 \text{ г}.$$

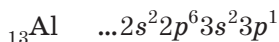
Вопросы, упражнения и задачи

1. Какой из следующих гидроксидов проявляет в водном растворе наиболее сильные основные свойства, а какой — наиболее слабые: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, KOH , NaOH ?
2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
3. Два кубика одинакового размера, один из которых изготовлен из алюминия, а другой — из магния, растворили в соляной кислоте. Объем водорода, выделившегося в первом случае, оказался в 2 раза большим, чем во втором. Какова плотность магния, если плотность алюминия составляет $2,7 \text{ г/см}^3$?
4. Магний массой 4,8 г растворили в 200 мл 12%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,05 \text{ г/мл}$). Вычислите массовую долю сульфата магния в конечном растворе.
5. Какую массу карбоната кальция следует добавить к 600 г 31,5%-ного раствора HNO_3 , чтобы массовая доля кислоты уменьшилась до 10,5%?
6. В вашем распоряжении имеются известняк и вода. Как получить, не расходуя никаких других веществ, 5 новых сложных веществ, относящихся к 5 разным классам химических соединений? Составьте уравнение каждой реакции и укажите условия ее осуществления.
7. Серебристо-белое твердое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при высокой температуре с парами воды, образуя простое вещество В и сложное вещество В. Соединение В разлагается при нагревании, а при действии раствора кислоты Г образует растворимое соединение Д, которое при действии раствора хлорида бария выделяет осадок Е. Напишите уравнения проведенных реакций, если известно, что из 0,72 г А получается 6,99 г Е.

2.2.4. Алюминий и его важнейшие соединения

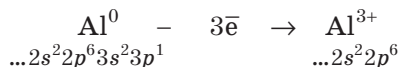
Электронное строение атома и иона

Электронное строение внешнего и предвнешнего слоев атома алюминия:

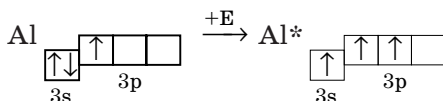


Алюминий образует как ионные, так и ковалентные соединения.

При образовании ионных соединений атом алюминия отдает три электрона с внешнего слоя и превращается в катион с зарядом +3, имеющий электронную конфигурацию инертного газа неона:



При образовании ковалентных соединений атом алюминия переходит в возбужденное состояние:



Наличие трех неспаренных электронов в возбужденном атоме алюминия обуславливает характерную для алюминия валентность III. В ковалентных соединениях типа AlX_3 атом алюминия находится в sp^2 -гибридизованном состоянии, поэтому эти соединения имеют форму плоского треугольника.

Во всех соединениях алюминий имеет постоянную степень окисления +3.

Физические свойства

В свободном состоянии Al — серебристо-белый металл, на воздухе покрывается тонкой прочной беспористой пленкой Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и обуславливающей его высокую коррозионную стойкость. Алюминий относится к легким металлам ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$). Легкость и коррозионная стойкость являются причиной широкого использования алюминия и его сплавов в качестве конструкционных материалов в строительстве зданий, в авиа- и судостроении.

Алюминий обладает высокой электропроводностью, поэтому он находит широкое применение в электротехнике.

Температура плавления алюминия 660°C .

По объему производства Al занимает среди металлов второе место после стали.

Нахождение в природе. Способы получения

По распространенности в природе алюминий занимает третье место среди всех элементов (после O и Si) и первое среди металлов. В свободном виде не встречается; важнейшие минералы:

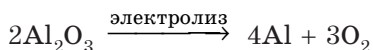
бокситы — смесь гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH ;

алюмосиликаты — $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

корунд (глинозем) — Al_2O_3 ;

криолит — $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (или $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$).

Алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите при 960–970 °C:

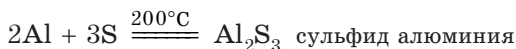
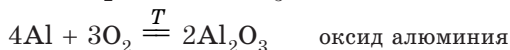


Химические свойства

Алюминий является активным металлом, сильным восстановителем. В ряду напряжений располагается сразу после щелочных и щелочноземельных металлов и магния. Но наличие защитной оксидной пленки на его поверхности затрудняет его взаимодействие со многими окислителями при обычных условиях.

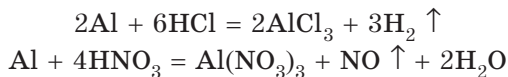
При 25 °C алюминий образует с хлором, бромом и йодом соответственно хлорид алюминия AlCl_3 , бромид алюминия AlBr_3 и йодид алюминия AlI_3 .

Реакции с фтором, кислородом, азотом, серой происходят при достаточно высоких температурах (алюминий обычно измельчают до порошкообразного состояния):

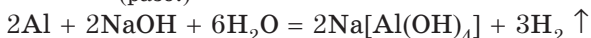


В отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, алюминий при обычных условиях не взаимодействует с водой, так как защищен пленкой нерастворимого в воде оксида (см. Физические свойства).

Однако эта пленка легко растворяется в растворах кислот и щелочей, поэтому не защищает алюминий от взаимодействия с ними:



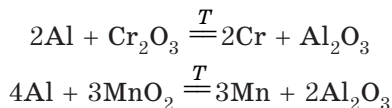
(разб.)



Механизм последней реакции рассмотрен в параграфе 2.1.2.

Исключением являются концентрированные серная и азотная кислоты, в которых алюминий **пассивируется**. Явление **пассивации** обусловлено тем, что эти кислоты-окислители способствуют упрочению защитной пленки на поверхности алюминия.

Важным свойством алюминия является его способность восстанавливать некоторые металлы из их оксидов при высокой температуре. Этот способ получения металлов называется **алюмотермией (алюминотермией)**:



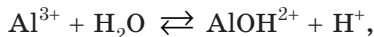
Важнейшие соединения алюминия

Оксид и гидроксид

Оксид Al_2O_3 является типичным **амфотерным оксидом**, а гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ — типичным **амфотерным гидроксидом**. Они обладают характерными для этих классов веществ свойствами (см. 2.1.1 и 2.1.4).

Соли

Растворимыми солями алюминия являются галогениды, сульфат и нитрат, т. е. соли, образованные сильными кислотами. Все они в водных растворах гидролизуются по катиону; первая ступень гидролиза выражается следующим сокращенным ионным уравнением:



из которого видно, что растворы солей алюминия имеют **кислый характер среды**.

Соли алюминия, образованные слабыми летучими кислотами, не могут существовать в водных растворах, поскольку подвергаются необратимому гидролизу. Поэтому, например, невозможно получить сульфид алюминия в результате обменной реакции между водными растворами хлорида алюминия и сульфида натрия: про-

дуктами реакции являются гидроксид алюминия и сероводород:



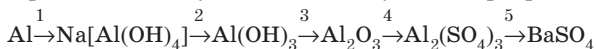
Применение соединений алюминия в медицине

Алюминий не относится к биогенным элементам, его биологическая роль мало изучена.

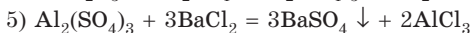
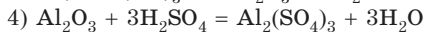
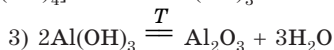
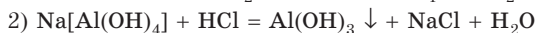
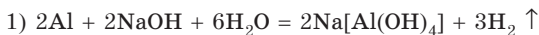
Ряд соединений алюминия применяется в медицине:

- а) алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) применяют в качестве кровоостанавливающего и прижигающего средства;
- б) каолин (белая глина) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ используется в стоматологической и ортопедической практике (белый цемент);
- в) гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ входит в состав препаратов альмагель, фосфалюгель, применяемых для понижения кислотности желудочного сока (анти-ацидные препараты).

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

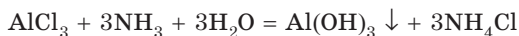


Ответ:

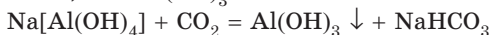


Задание № 2. При пропускании какого газа через раствор хлорида алюминия происходит осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$? При пропускании какого газа через раствор тетрагидроксоалюмината натрия также происходит осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций и прокомментируйте их.

Ответ: Осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора AlCl_3 происходит при пропускании через него **аммиака**. Водный раствор NH_3 является слабым основанием, но все же более сильным, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$:



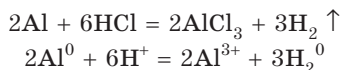
Осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ происходит при пропускании через него, например, углекислого газа. Водный раствор CO_2 является слабой кислотой, но все же более сильной, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$:



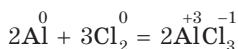
Задание № 3. Напишите уравнения реакций, в ходе которых металлический алюминий восстанавливает: а) ионы водорода; б) молекулы какого-либо галогена; в) молекулы воды; г) нитрат-ионы в кислой среде; д) нитрат-ионы в щелочной среде. Реакции в водных растворах выразите молекулярными и сокращенными ионными уравнениями.

Ответ:

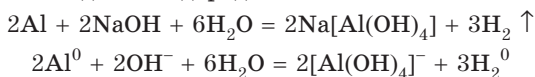
а) Алюминий восстанавливает ионы водорода в растворах кислот:



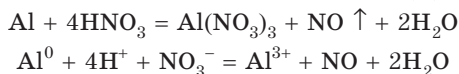
б) Алюминий восстанавливает галогены до галогенидов, например:



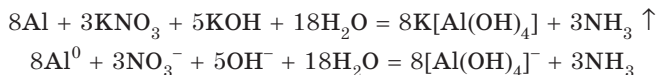
в) В щелочной среде алюминий способен восстанавливать воду до свободного водорода:



г) Взаимодействуя с разбавленной азотной кислотой Al восстанавливает нитрат-ионы до оксида азота (II):



д) В щелочной среде Al восстанавливает нитрат-ионы до аммиака:

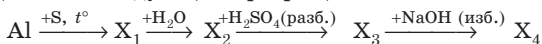


Эту реакцию используют для качественного определения нитрат-ионов.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Какие из следующих реагентов взаимодействуют с алюминием: а) водород; б) разбавленный раствор HNO_3 ; в) оксид железа (III); г) оксид углерода (IV); д) вода; е) водный раствор KOH . Напишите уравнения возможных реакций.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Водный раствор какой из следующих солей нельзя кипятить в алюминиевой посуде: Na_2SO_4 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; K_2CO_3 ; BaCl_2 ? Почему?
4. Какую минимальную массу 50,0%-ного раствора гидроксида натрия надо добавить к раствору, содержащему 6,84 г сульфата алюминия, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?
5. К раствору, содержащему по одному молю сульфата алюминия и сульфата железа (III), прилили 2,5 л 20%-ного раствора едкого натра (плотность 1,2 г/мл). Полученный осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы. Что собой представляет продукт прокаливания? Какова его масса?
6. Какую массу алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ необходимо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (при н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

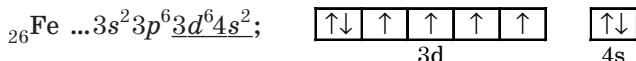
2.2.5. Железо и его соединения.

Коррозия металлов

Рассмотренные в предыдущих параграфах щелочные и щелочноземельные металлы являются *s*-металлами, алюминий относится к *p*-металлам, а **железо Fe — представитель *d*-металлов**. Железо Fe находится в 4-м периоде, в побочной подгруппе VIII группы. Вместе с кобальтом Co и никелем Ni входит в состав **семейства железа**.

Электронное строение атома.

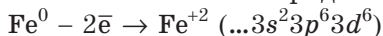
Характер связи в соединениях железа



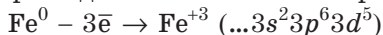
В отличие от щелочных, щелочноземельных металлов, магния и алюминия, которые во всех соединениях имеют постоянную степень окисления, железо образует соединения с различными степенями окисления; **наиболее характерными среди них являются +2 и +3**. Существуют также малоустойчивые соединения, в которых железо находится в степени окисления +6. Такое разно-

образии степеней окисления обусловлено тем, что валентными электронами в атоме железа являются не только *s*-электроны внешнего слоя, но и *d*-электроны предвнешнего слоя (подчеркнуты в электронной формуле).

Отдавая два электрона с внешнего слоя, атом железа превращается в катион железа с зарядом +2:

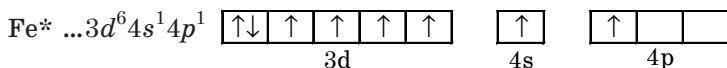


Еще более устойчивым является катион железа, образующийся при отдаче атомом железа трех электронов:



Поэтому в большинстве соединений, где железо проявляет степени окисления +2 и +3, преобладает ионный характер связи.

Соединения, в которых степень окисления железа равна +6, являются ковалентными соединениями, при их образовании атом железа переходит в возбужденное состояние с шестью неспаренными электронами:



Физические свойства

Чистое железо — блестящий серебристо-белый пластичный металл; относится к тяжелым металлам ($\rho = 7,87 \text{ г/см}^3$); является тугоплавким ($T_{\text{пл.}} = 1535^\circ\text{C}$).

Чистое железо коррозионно устойчиво; однако техническое железо, содержащее те или иные примеси и обычно используемое на практике, подвергается довольно быстрой коррозии (особенно во влажном воздухе)*.

Нахождение в природе. Способы получения

Железо является **вторым по распространенности в природе металлом** (после алюминия). В свободном состоянии железо встречается только в падающих на Землю метеоритах. Наиболее важные природные соединения:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — бурый железняк,

Fe_2O_3 — красный железняк (гематит),

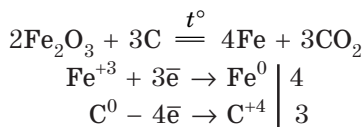
* Подробнее о коррозии металлов см. в конце параграфа.

Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) — магнитный железняк (магнетит),

FeS_2 — железный колчедан (пирит).

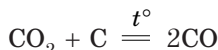
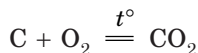
Исходным сырьем для получения железа служат природные руды (железняки), содержащие Fe_2O_3 . Для проведения металлургического процесса используют каменноугольный кокс в качестве восстановителя.

В химическом плане процесс получения железа в конечном итоге сводится к следующему:

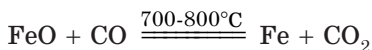
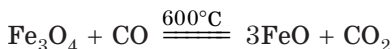
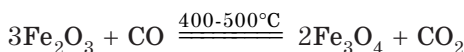


За кажущейся на первый взгляд простотой химической реакции лежит очень сложный и трудоемкий двухступенчатый процесс. Сначала из руды получают чугуны, а затем его переплавляют в сталь.

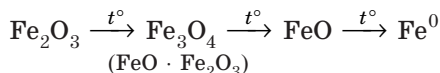
Получение чугуна. Выплавка чугуна осуществляется в доменных печах при очень высокой температуре (до 1500°C). Основным восстановителем является оксид углерода (II), образующийся из кокса в ходе процессов:



Восстановление Fe_2O_3 протекает в 3 стадии:



Таким образом, восстановление идет постепенно по мере увеличения температуры:



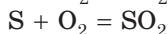
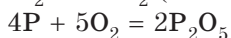
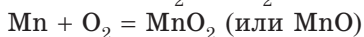
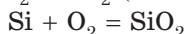
В исходной руде, кроме Fe_2O_3 , всегда содержатся оксиды других элементов, в первую очередь SiO_2 , MnO_2 , P_2O_5 . В ходе процесса они также восстанавливаются, образуя Si, Mn, P.

Образующееся расплавленное железо растворяет в себе углерод, содержащийся в коксе, а также кремний, марганец, фосфор, серу (сера содержится в значительных количествах как в руде, так и в коксе).

В результате получают **чугун — железоуглеродный сплав, содержащий примеси кремния, марганца и других элементов**. Состав чугуна колеблется в широких пределах. Содержание углерода — от 2,14 до 4,4%. Максимальное содержание примесей: Si — до 4,0%; Mn — 1,75%; P — 0,30%, S — 0,07%.

Углерод и другие примеси значительно ухудшают качество железа, вследствие чего чугун хрупкий и не поддается никакой другой обработке, кроме литья.

Получение стали. Основная масса чугуна переделывается в сталь. Существует несколько способов переработки, но все они основаны на окислении содержащихся в чугуне углерода и других примесей с последующим отделением образующихся оксидов в газовую фазу или шлак. При этом протекают следующие химические реакции:



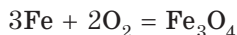
По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные. В углеродистых сталях содержание углерода не превышает 2,14%. Легированные стали содержат углерод в количестве 0,1—0,5% и, кроме того, в них вводят специальные добавки — легирующие элементы (хром, никель, ванадий, молибден и др.). Благодаря этому получают стали с особыми свойствами — нежелевющие, жаропрочные, магнитные и др.

Химические свойства

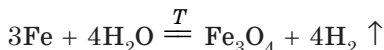
Железо — металл умеренной химической активности. В электрохимическом ряду напряжений Fe находится правее щелочных и щелочноземельных металлов, магния и алюминия, но перед водородом.

При взаимодействии железа с различными окислителями обычно образуются соединения, в которых степень окисления Fe равна +2 или +3.

В отсутствие влаги с сухим воздухом железо начинает заметно реагировать лишь при температуре выше 150 °С; при прокаливании образуется «железная окалина» Fe_3O_4 , представляющая собой смешанный оксид ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$):



С холодной водой железо не взаимодействует, возможна лишь реакция раскаленного железа с водяным паром:



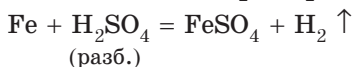
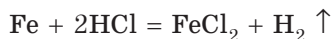
А вот при совместном действии кислорода и воды, т. е. в условиях нахождения железа во влажном воздухе, достаточно интенсивно происходит процесс коррозии («ржавление»). Этот процесс выражается суммарным уравнением:



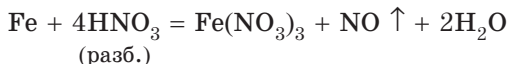
а механизм его рассматривается в конце этого параграфа.

При нагревании Fe реагирует с галогенами, образуя галогениды железа (III): FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , FeI_3 ; с серой, образуя сульфид железа (II) FeS .

Находясь левее водорода в ряду напряжений, железо вытесняет его из разбавленных кислот (кроме HNO_3); при этом образуются соли железа (II):

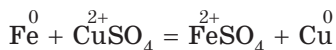


Железо растворяется в разбавленной азотной кислоте, восстанавливая нитрат-ионы NO_3^- до оксида азота (II), а само окисляясь до нитрата железа (III):



В концентрированных серной и азотной кислотах при обычной температуре железо, как и алюминий, пассивируется.

Железо вытесняет менее активные металлы из водных растворов их солей, например:



Важнейшие соединения железа

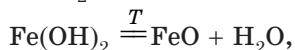
Как уже отмечалось выше, наиболее характерными степенями окисления железа являются +2, +3; менее характерна степень окисления +6. Свойства оксидов и гидроксидов железа, соответствующих этим степеням окисления, подчиняются общей закономерности: с повышением степени окисления основной характер оксидов и гидроксидов ослабляется, а кислотный — усиливается:

Оксиды	FeO основный оксид	Fe ₂ O ₃ амфотерный оксид с преобладанием основных свойств		FeO ₃ кислотный оксид (не получен)
Гидроксиды	Fe(OH) ₂ слабое основание	Fe(OH) ₃ ↔ HFeO ₂ + H ₂ O амфотерный гидроксид		H ₂ FeO ₄ железная кислота (существует только в растворах)
Соли	FeCl ₂ , FeSO ₄ , Fe(NO ₃) ₂ и др.	Тип I FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ и др.	Тип II KFeO ₂ , Ca(FeO ₂) ₂ и др. (ферриты)	K ₂ FeO ₄ , CaFeO ₄ и др. (ферраты)

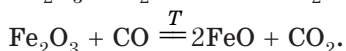
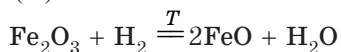
В этой таблице представлены важнейшие соединения железа. Рассмотрим химические свойства соединений железа (II) и железа (III).

Соединения железа (II)

Оксид железа (II) FeO — основной оксид, нерастворим в воде. Может быть получен при термическом разложении Fe(OH)₂ в атмосфере азота (для предотвращения окисления Fe(OH)₂):



а также путем восстановления Fe₂O₃ водородом или оксидом углерода (II):



Являясь основным оксидом, FeO взаимодействует с сильными кислотами.

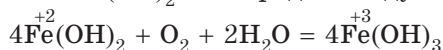
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — слабое, нерастворимое в воде основание. Способы получения и химические свойства такие же, как у других слабых оснований (см. 2.1.2).

Все соединения Fe (II) проявляют выраженные **восстановительные свойства**, обусловленные легкостью превращения ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} :



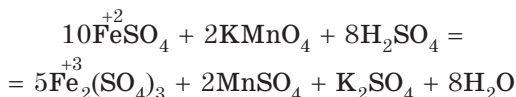
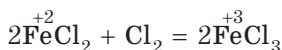
Проявлением восстановительных свойств соединений Fe (II) являются реакции:

а) окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха до $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



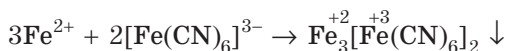
(в ходе этой реакции белый $\text{Fe}(\text{OH})_2$ превращается в бурый $\text{Fe}(\text{OH})_3$);

б) окисления солей железа (II) различными окислителями:



В химической практике часто возникает необходимость обнаружения тех или иных ионов в различных растворах. Для этого используют так называемые **качественные реакции**. Любая качественная реакция должна сопровождаться каким-либо визуальным эффектом: образование осадка, изменение цвета и т. д. Другое требование к качественной реакции — данный визуальный эффект должен наблюдаться при взаимодействии прибавляемого к раствору реагента только с обнаруживаемым видом ионов.

Ионы Fe^{2+} можно обнаружить в исследуемом растворе, если прибавить к нему раствор гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (тривиальное название — «красная кровяная соль»). При взаимодействии ионов Fe^{2+} с ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ образуется синий осадок:



гексацианоферрат (III) железа (II),
или «турнбулева синь»

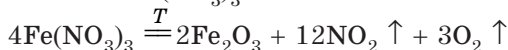
Соединения железа (III)

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; красно-бурый нерастворимый в воде порошок. Очень распространен в природе (красный железняк). Химически может быть получен при:

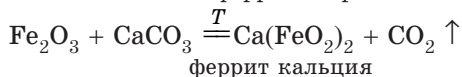
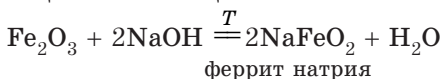
а) разложении $\text{Fe}(\text{OH})_3$;

б) обжиге пирита: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{T} 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$;

в) разложении $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:



Проявляя основные свойства, Fe_2O_3 легко взаимодействует с кислотами. Слабокислотные свойства Fe_2O_3 обнаруживаются при его сплавлении с твердыми щелочами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов:



Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств; красно-бурое аморфное вещество.

Образуется в результате:

а) окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (см. выше);

б) обменных реакций между растворами солей железа (III) и щелочами;

в) необратимого гидролиза солей Fe (III), образованных слабыми летучими кислотами, например:



Как основание, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с сильными кислотами с образованием солей Fe (III).

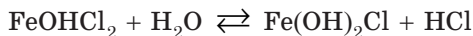
Проявляя слабые кислотные свойства, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей с образованием гидратированных ферритов — гидроксокомплексов:



Поскольку $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — значительно более слабое основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$, соли Fe (III) гидролизуются в большей степени, чем соли Fe (II), например:

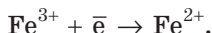


В разбавленных растворах гидролиз может протекать и по второй ступени:

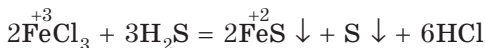
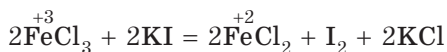


Образование малорастворимых основных солей в процессе гидролиза является причиной помутнения растворов солей железа (III).

Для соединений Fe(III), особенно для солей, характерны **окислительные свойства**, в основе которых лежит процесс:

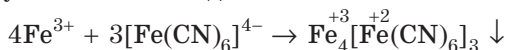


Эти свойства проявляются, например, в следующих реакциях:



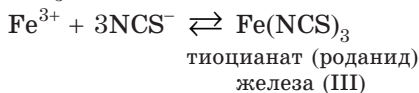
Качественными реакциями на катионы Fe³⁺ являются:

- а) реакция с гексацианоферратом (II) калия K₄[Fe(CN)₆] («желтая кровавая соль»), в результате которой образуется синий осадок:



гексацианоферрат (II) железа (III),
или берлинская лазурь

- б) реакция с растворимыми солями тиоциановой (роданистоводородной) кислоты HNCS — тиоцианатами (роданидами), например, NH₄NCS, KNCS и др. Ионы Fe³⁺ связываются с ионами NCS⁻ этих солей с образованием растворимой, но малодиссоциирующей соли Fe(NCS)₃, имеющей кроваво-красный цвет:



Биологическая роль и применение в медицине соединений железа

В организме человека железо является **микроэлементом**, поскольку его массовая доля составляет менее 10⁻²% от массы тела (общая масса железа в организме около 5 г).

Большая часть железа организма входит в состав гемоглобина, который представляет собой содержащийся в крови сложный белок. Его молекула содержит 4 атома железа. Главная функция гемоглобина — перенос кислорода из легких в различные органы и ткани организма (гемоглобин — транспортный белок).

Недостаток железа в организме приводит к малокровию (железодефицитной анемии). Для ее лечения в медицине применяют различные препараты, в состав которых входят соли двухвалентного железа (FeSO_4 и др.).

В качестве наружного дезинфицирующего и кровоостанавливающего средства используется гексагидрат хлорида железа (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Коррозия металлов

Самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящее под воздействием окружающей среды, называется **коррозией** (от лат. *corrudere* — разъедать).

Одним из наиболее широко распространенных коррозионных процессов является **ржавление железа**.

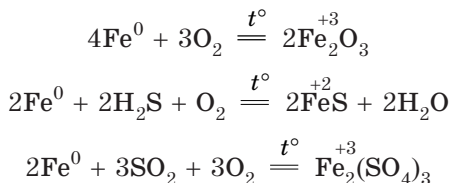
Несмотря на то, что обычно скорость коррозии невелика, ежегодно из-за нее безвозвратно теряется около одной трети производимых металлов. Поэтому борьба с коррозией представляет собой важную проблему, для успешного решения которой необходимо знать механизм процессов, приводящих к разрушению металлов.

Все случаи протекания коррозии так или иначе связаны с окислительно-восстановительными реакциями, в ходе которых металл окисляется.

Механизм окислительно-восстановительных реакций зависит от того, в какой среде они происходят; в связи с этим различают два принципиально разных типа коррозии — **химическую** и **электрохимическую**.

Химическая (или газовая) коррозия — это разрушение металлов в среде неэлектролитов, например, в результате взаимодействия их при высоких температурах с газообразными веществами (O_2 , H_2S , SO_2). Эти газы содержатся в воздухе, а также в жидком топливе, используемом в двигателях внутреннего сгорания (керосин, бензин, мазут и др.). Вследствие газовой коррозии

на поверхности металла образуются различные соединения:



Электрохимическая коррозия— это разрушение металлов в воде или в водных растворах электролитов. **Окислителями** при этом являются либо **ионы водорода** (в кислой среде), либо растворенный **кислород** (в нейтральной и слабощелочной среде).

Этот вид коррозии называется электрохимической, так как на поверхности разрушающегося металла возникают **положительно заряженные участки, играющие роль анода, и отрицательно заряженные участки, выступающие в роли катода.**

На анодных участках происходит окисление металла: $\text{Me}^0 - \text{n}\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Me}^{\text{n}+}$. Освобождающиеся электроны перемещаются к катодным участкам, где расходуются на восстановление ионов H^+ или молекул растворенного кислорода.

Электрохимическая коррозия принципиально противоположна процессу электролиза. Если при электролизе за счет внешнего источника электрического тока осуществляются химические реакции окисления-восстановления, то при электрохимической коррозии за счет протекания окислительно-восстановительных химических реакций возникает электрический ток (поток электронов от анода к катоду).

Возникновение анодных и катодных участков на поверхности разрушающегося металла происходит чаще всего вследствие контакта его с другими металлами (например, содержащимися в нем в виде примесей). При этом **из двух различных металлов подвергается коррозии более активный металл.**

В качестве примера рассмотрим разрушение железной пластины, содержащей примеси меди, в водном растворе (рис. 31). Железо, как более активный металл,

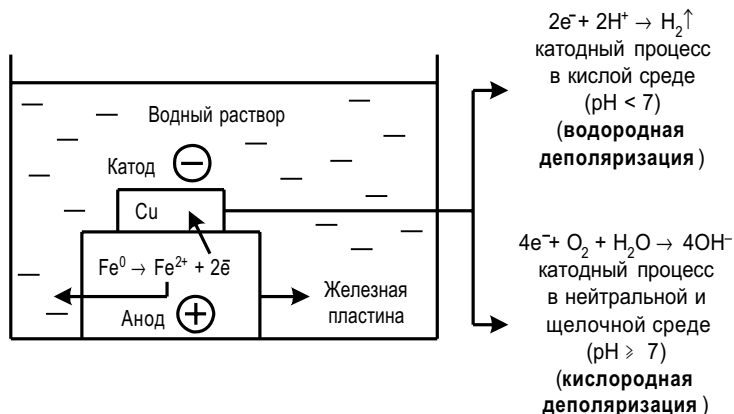


Рис. 31. Механизм электрохимической коррозии

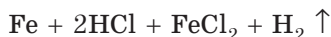
отдает электроны: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Железная пластина оказывается положительно заряженной, т. е. анодом.

Освободившиеся электроны переходят на медный участок, заряжают его отрицательно, и медь выполняет роль катода.

На катоде происходит восстановительный процесс, в ходе которого избыточные электроны расходуются, т. е. протекает **деполяризация** катода.

Водородная деполяризация осуществляется в кислой среде. В результате восстановления ионов H^+ выделяется свободный водород H_2 . Катионы Fe^{2+} с соответствующими анионами электролита образуют соли.

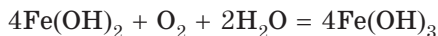
Суммарный процесс в конечном итоге аналогичен растворению железа в кислоте:



Кислородная деполяризация — это наиболее типичный случай, имеющий место при коррозии железа во влажном атмосферном воздухе, в морской, подземной и других видах природных вод. В результате восстановления молекул растворенного кислорода образуются ионы OH^- , которые затем взаимодействуют с катионами Fe^{2+} :



Гидроксид Fe (II) очень легко окисляется далее:



В результате электрохимической коррозии железа образуется ржавчина, которая состоит из $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и продукта его разложения $\text{FeO}(\text{OH})$.

Таким образом, содержащиеся в железе примеси менее активных металлов способствуют коррозии железа вследствие электрохимического механизма этого процесса. Сверхчистое железо с однородной поверхностью коррозии почти не подвергается.

Если железо находится в контакте с более активным металлом (например, цинком, магнием, алюминием), то электрохимической коррозии подвергается этот более активный металл, так как он в данном случае становится анодом. На этом основан один из способов защиты от коррозии (протекторная защита). В частности, протекторы широко применяются для защиты подводных частей морских судов.

Существуют и другие способы защиты металлов от коррозии. Назовем и кратко сформулируем сущность важнейших из них.

1. Нанесение защитных покрытий:

- а) **неметаллических** — специальные лаки, краски, эмали;
- б) **химических** — покрытий, к которым относятся искусственно создаваемые поверхностные пленки (оксидные, фосфатные, нитридные и др.);
- в) **металлических** — покрытий, полученных электрохимическим осаждением на защищаемой детали тонкого слоя другого металла (хромирование, никелирование, цинкование, лужение и т. д.).

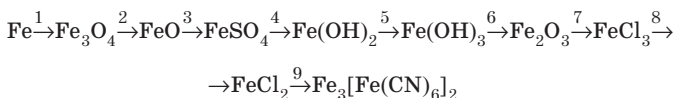
2. Электрохимические методы защиты:

- а) **протекторная** — к защищаемому металлу присоединяется кусок более активного металла, который и разрушается в присутствии электролита;
- б) **катодная** — металлоконструкции подсоединяются к катоду внешнего источника тока, что исключает возможность их анодного разрушения.

3. Специальная обработка электролита или среды, в которой находится защищаемая конструкция:

- а) введение веществ-**ингибиторов**, замедляющих коррозию;
- б) удаление растворенного в воде воздуха (**деаэрация**) — например, в воде, поступающей в котельные установки.

Задание № 1. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Ответ:

- 1) $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \xrightarrow{T} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$
- 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \xrightarrow{T} 3\text{FeO} + \text{CO}_2$
- 3) $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5) $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
- 6) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{T} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 8) $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} = 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$
- 9) $3\text{FeCl}_2 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 6\text{KCl}$

Задание № 2. Опишите с помощью уравнений химических реакций 4 способа получения гидроксида железа (III) из металлического железа.

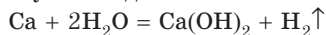
Ответ:

- 1) $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{FeCl}_3$
 $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$
- 2) $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 (\text{разб.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KNO}_3$
- 3) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$
 $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{BaCl}_2$
- 4) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

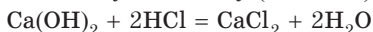
Задание № 3. Дана смесь порошков железа, кальция и меди. Предложите химический метод разделения этой смеси.

Ответ:

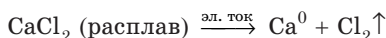
1. Растворяем эту смесь в воде при обычной температуре. Fe и Cu не растворяются, а Ca растворяется, так как взаимодействует с водой:



2. Осадок (Fe + Cu) отфильтровываем, а к раствору Ca(OH)_2 прибавляем соляную кислоту (избыток):

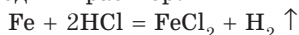


3. Раствор CaCl_2 упариваем до получения сухого хлорида кальция, который затем расплавляем и подвергаем электролизу:



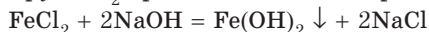
На катоде в свободном виде выделяется **кальций**.

4. К осадку (Fe + Cu) прибавляем избыток соляной кислоты. Медь не растворяется, а железо взаимодействует с HCl и переходит в раствор:

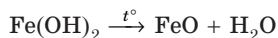


Осадок отфильтровываем и получаем в свободном виде **медь**.

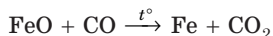
5. К раствору FeCl_2 прибавляем избыток раствора щелочи:



Выпавший осадок отфильтровываем и прокаливаем в атмосфере азота:



Образовавшийся оксид железа (II) восстанавливаем, например, оксидом углерода (II):



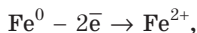
В результате в свободном виде получаем **железо**.

Задание № 4. Для защиты железа от коррозии его покрывают слоем олова (луженое железо) или слоем цинка (оцинкованное железо). Какие анодные и катодные процессы будут происходить при нарушении защитного покрытия в луженом и оцинкованном железе в случае коррозии: а) с водородной деполяризацией; б) с кислородной деполяризацией?

Ответ:

Луженое железо

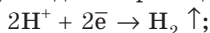
Олово — менее активный металл, чем железо (см. ряд напряжений); поэтому при нарушении целостности покрытия на поверхности железа происходит анодный процесс:



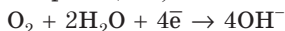
т. е. железо разрушается (окисляется).

На поверхности олова происходит катодный процесс, его характер определяется типом среды, в которой находится образец луженого железа:

— в кислой среде восстанавливаются ионы водорода (коррозия с водородной деполяризацией):

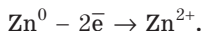


— в нейтральной или щелочной среде при доступе воздуха восстанавливаются молекулы кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией):



Оцинкованное железо

Цинк — более активный металл, чем железо. При нарушении целостности покрытия анодный процесс идет на поверхности цинка, т. е. окисляется (разрушается) цинковое покрытие:



На поверхности железа идут те же катодные процессы, которые в случае луженого железа происходят на поверхности олова.

Таким образом, бóльшую опасность для защищаемого от коррозии железа представляет нарушение целостности покрытия из олова (луженое железо).

Вопросы, упражнения и задачи

1. Реакцию, выражаемую сокращенным ионным уравнением



можно осуществить с помощью пары веществ:

- а) Fe_2O_3 и NaOH ; б) FeCl_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
 в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2O ; г) Fe_2O_3 и H_2O .

Выберите среди предложенных правильный ответ.

2. В какой из следующих реакций соединение Fe (II) играет роль восстановителя:
 а) $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$;
 в) $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$;
 г) $\text{FeSO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{FeCl}_2$?
3. При обжиге 100 г пирита получили газ, который очистили от примесей, а затем использовали для полной нейтрализации раствора, содержащего 128 г гидроксида натрия. Определите массовую долю примесей в пирите.
4. 1 г смеси железа, оксида железа (II) и оксида железа (III) обработали избытком соляной кислоты, при этом выделилось

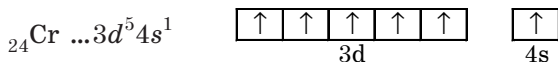
112 мл водорода (н. у.). При полном восстановлении водородом другой порции исходной смеси массой 1 г получили 0,2115 г воды. Определите массовые доли (%) железа и оксида железа (II) в исходной смеси.

5. Железную пластинку погрузили вначале в разбавленную серную кислоту, а затем — в раствор сульфата меди (II). При этом в ходе первой реакции было собрано 1,12 л газа (н. у.), а в результате второй — масса пластинки увеличилась на 2,4 г. Определите массу пластинки до проведения реакций, если массовая доля всего прореагировавшего железа равна 25%.
6. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода (II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и 11,2 л газа (н. у.). Раствор, полученный при растворении твердого продукта реакций в горячей концентрированной серной кислоте, дает синее окрашивание с желтой кровавой солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

2.2.6. Хром и его соединения

Хром, как и железо, относится к **d-металлам**; он находится в 4-м периоде, в побочной подгруппе VI группы.

В отличие от железа, хром образует вполне устойчивые соединения, в которых имеет высшую степень окисления, равную номеру группы, т. е. +6. В образовании этих соединений участвуют все неспаренные электроны, находящиеся в атоме хрома на 3d- и 4s-подуровнях:



Характерными степенями окисления хрома в его соединениях являются также +2 и +3.

Рассмотрим химические свойства важнейших соединений хрома.

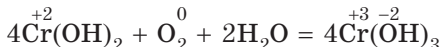
Наиболее устойчивыми являются соединения хрома, в которых он имеет степень окисления +3.

К ним относятся: амфотерный оксид хрома (III) Cr_2O_3 ; амфотерный гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и образуемые им два типа солей: а) соли хрома (III) CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.; б) безводные хромиты (NaCrO_2 , $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ и др.) и гидратированные хромиты (гидроксокомплексы типа $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ и др.).

Соединения хрома (II) являются сильными восстановителями и легко окисляются до соединений хрома (III). Например, оксид хрома (II) реагирует с соляной кислотой с выделением водорода:

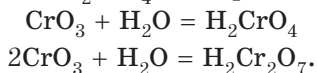


а гидроксид хрома (II) самопроизвольно окисляется на воздухе до гидроксида хрома (III):



Соединения хрома (VI) проявляют окислительные свойства и восстанавливаются до соединений хрома (III).

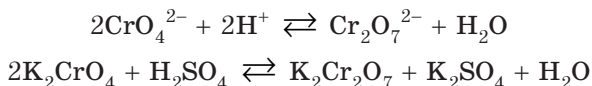
К соединениям шестивалентного хрома относится кислотный оксид хрома (VI) CrO_3 (хромовый ангидрид), который хорошо растворяется в воде с образованием двух кислот — хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



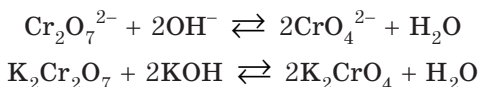
Это сильные кислоты, которые существуют только в водных растворах. Однако они образуют вполне устойчивые соли — *хроматы* и *дихроматы*.

Хроматы и их растворы имеют желтую окраску, а дихроматы — оранжевую.

Хромат-ионы CrO_4^{2-} и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ легко переходят друг в друга при изменении среды растворов. В кислой среде хроматы превращаются в дихроматы, желтая окраска переходит в оранжевую:

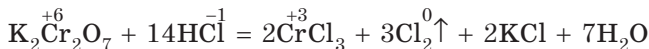


В щелочной среде дихроматы превращаются в хроматы, оранжевая окраска сменяется желтой:

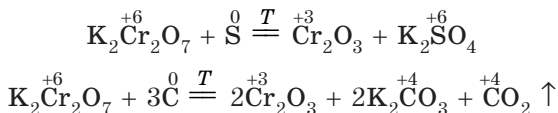


Хорошо растворимыми в воде являются хроматы и дихроматы аммония и щелочных металлов. Легко растворяются в воде и дихроматы щелочноземельных металлов. Растворимость хроматов щелочноземельных металлов сильно уменьшается от CaCrO_4 к BaCrO_4 .

Среди соединений хрома (VI) особенно сильные окислительные свойства проявляет **дихромат калия** в кислой среде, восстанавливаясь до солей хрома (III). Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляет галогенид-ионы галогеноводородных кислот до свободных галогенов:

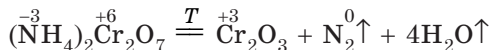


Кристаллический $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ также обладает окислительными свойствами. Например, сера и углерод восстанавливают его до оксида хрома (III):



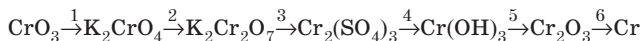
Хромовая смесь, состоящая из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 , используется для мытья химической посуды.

Окислительные свойства дихромат-ионов проявляются, в частности, в реакции термического разложения дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; являющейся внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакцией:



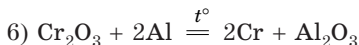
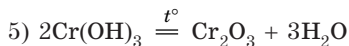
Эту реакцию часто показывают как занимательный опыт по химии под названием «вулкан»: ярко-оранжевый дихромат аммония насыпают в виде конуса и поджигают его вершину, выделяющиеся в ходе реакции азот и пары воды эффектно разбрасывают зеленый оксид хрома Cr_2O_3 во все стороны, что напоминает извержение вулкана.

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



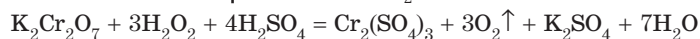
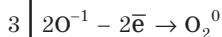
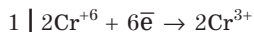
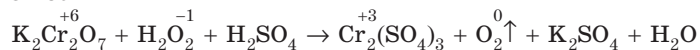
Ответ:

- 1) $\text{CrO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$



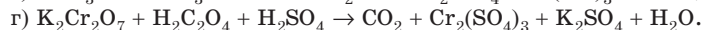
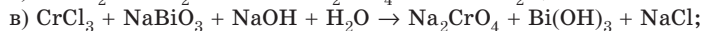
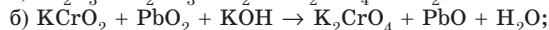
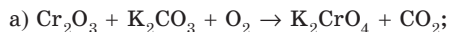
Задание № 2. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, происходящей при добавлении пероксида водорода к подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия.

Ответ:



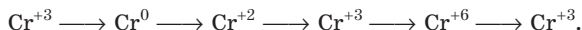
Вопросы, упражнения и задачи

1. Методом электронного баланса составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по схемам:



Какую роль — окислителя или восстановителя — играют соединения хрома в этих реакциях?

2. Напишите уравнения реакций, в ходе которых происходит следующее изменение степени окисления хрома:



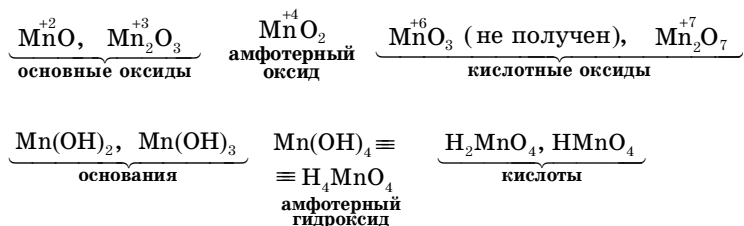
3. Смесь хлоридов алюминия и хрома (III) массой 317 г обрабатывали избытком раствора едкого кали, а затем избытком хлорной воды. К полученному раствору прилили раствор нитрата бария до полного осаждения 126,5 г желтого осадка. Определите массовую долю хлорида алюминия в исходной смеси.
4. При электролизе раствора нитрата хрома (III) выделилось 20,8 г хрома (водород на катоде не выделялся). Какое вещество и в каком объеме (н. у.) выделилось на аноде? Полученный хром растворили в соляной кислоте, после чего к раствору прилили раствор щелочи и оставили на воздухе. Затем в реакционный сосуд прибавили избыток раствора щелочи до полного растворения осадка. Напишите уравнения всех описанных реакций, учитывая, что в результате последней реакции образовалось комплексное соединение хрома с координационным числом 4. Вычислите, какой минимальный объем 40% -ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,4 г/мл) необходим для осуществления реакций.

2.2.7. Важнейшие соединения марганца и меди

Соединения марганца

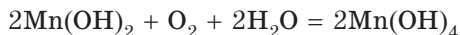
Марганец в своих соединениях может находиться в степенях окисления от +2 до +7. Наиболее устойчивыми являются соединения Mn (II), Mn (IV) и Mn (VII).

В ряду оксидов и гидроксидов марганца с разными степенями окисления проявляется общая закономерность: с ростом степени окисления основной характер оксидов и гидроксидов ослабляется, а кислотный — усиливается:



Наиболее важными соединениями марганца являются соли Mn (II), оксид марганца (IV) MnO_2 и соли марганцевой кислоты HMnO_4 — перманганаты.

Соли Mn (II) получают при растворении марганца в разбавленных кислотах. Растворы этих солей практически бесцветны. При действии на них растворов щелочей выпадает белый осадок гидроксида марганца (II), который на воздухе быстро темнеет, окисляясь до бурого гидроксида марганца (IV):



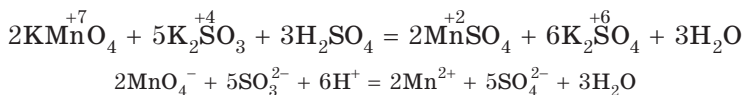
Наиболее устойчивым соединением марганца является темно-бурый диоксид марганца MnO_2 (главный компонент важнейшего природного соединения марганца — *пирролюзита*). В кислой среде MnO_2 является достаточно сильным окислителем. Это его свойство используется, в частности, при получении хлора:



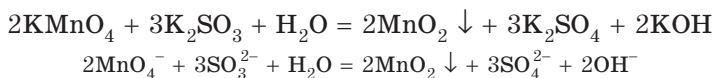
Марганцевая кислота является очень сильной кислотой, которая существует только в водном растворе. Самая известная и широко применяемая соль этой кис-

лоты — **перманганат калия** KMnO_4 . Это кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, умеренно растворимое в воде. Растворы KMnO_4 имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, свойственный ионам MnO_4^- . Перманганат калия — сильный окислитель, легко окисляет многие органические и неорганические вещества.

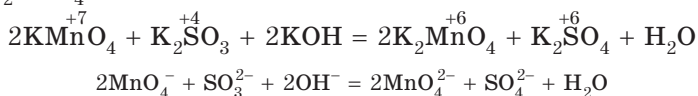
Характер продуктов восстановления KMnO_4 зависит от того, в какой среде происходит реакция. В *кислой среде* ионы MnO_4^- , входящие в состав KMnO_4 , восстанавливаются до ионов Mn^{2+} . Так, если к подкисленному серной кислотой фиолетовому раствору KMnO_4 прибавить сульфит калия, то жидкость становится бесцветной, так как образуется соль Mn (II):



При действии K_2SO_3 на *нейтральный раствор* KMnO_4 выпадает бурый осадок MnO_2 , т. е. степень окисления марганца изменяется от +7 до +4:



При большой концентрации *щелочи* и малом количестве K_2SO_3 перманганат восстанавливается до манганата K_2MnO_4 :



В результате образования манганат-ионов раствор приобретает зеленый цвет.

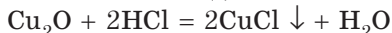
Как окислитель перманганат калия широко применяется в химических лабораториях и производствах, он служит также прекрасным дезинфицирующим средством.

Соединения меди

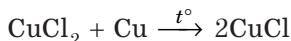
Медь в своих соединениях проявляет степени окисления +1 и +2. Соединения меди (II) более устойчивы, чем соединения меди (I).

Соединения меди (I). Оксид меди (I) Cu_2O — основной оксид, твердое вещество оранжево-красного цвета.

Соответствующее этому оксиду основание — гидроксид меди (I) CuOH — является крайне нестойким соединением. При действии соляной кислоты на Cu_2O образуется белый осадок хлорида меди (I) CuCl :



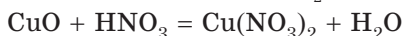
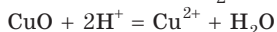
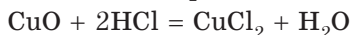
Он может быть получен также кипячением раствора хлорида меди (II) с металлической медью в солянокислой среде:



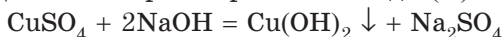
Соединения меди (II). Оксид меди (II) CuO — твердое вещество черного цвета, которое можно получить в результате термического разложения некоторых солей меди (II):



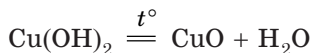
Оксид меди (II) является основным оксидом, поэтому растворяется в кислотах с образованием солей меди (II):



CuO не растворим в воде и с ней не взаимодействует. Соответствующий ему гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на растворы солей меди (II):

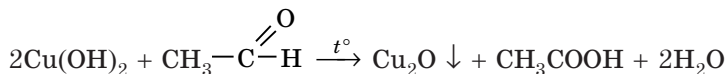
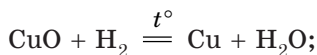


Гидроксид меди (II) выделяется в виде голубого осадка, который уже при слабом нагревании разлагается, превращаясь в черный оксид меди (II):



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ является очень слабым основанием, поэтому соли меди (II) в водных растворах гидролизуются по катиону и имеют кислую реакцию среды.

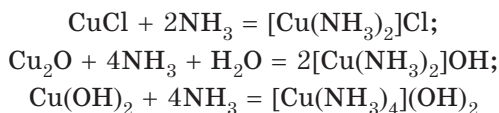
Оксид и гидроксид меди (II) проявляют окислительные свойства и легко восстанавливаются до металлической меди или оксида меди (I) при взаимодействии с неорганическими и органическими восстановителями, например:



Растворимые соли меди (II) диссоциируют в водных растворах с образованием гидратированных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, которые имеют сине-голубой цвет (в отличие от бесцветных негидратированных ионов Cu^{2+}). Поэтому такая окраска свойственна разбавленным растворам всех солей меди (II), если они не содержат окрашенных анионов.

Ионы меди (II) и меди (I) являются типичными комплексообразователями. Для иона Cu^+ наиболее характерно координационное число 2, а для ионов Cu^{2+} — 4.

Образованием растворимых в воде аммиакатов объясняется растворение различных нерастворимых соединений меди в водном растворе аммиака, например:



Гидроксид меди (II) растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя гидроксокомплексы, например:



Последняя реакция свидетельствует о проявлении гидроксидом меди (II) признаков амфотерности.

Для меди известны также ацидокомплексы типа $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ и т. п.

Биологическая роль марганца и меди, применение в медицине

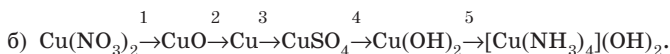
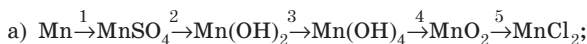
Марганец и медь в организме человека являются **микроэлементами**. Марганец в степенях окисления +2 и +3 и медь в степенях окисления +2 и +1 входят в состав большого числа ферментов.

Среди соединений марганца наибольшее применение в медицине находит перманганат калия (см. 2.2.2).

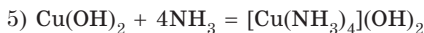
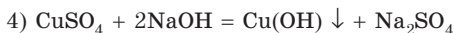
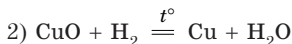
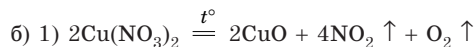
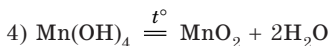
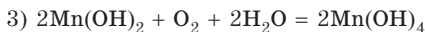
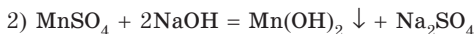
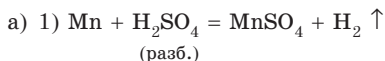
Металлическая медь входит в состав сплавов, из которых изготавливают металлические зубные пломбы и коронки.

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — антисептическое, вяжущее и прижигающее средство, применяемое наружно. Слабый раствор CuSO_4 используется в качестве глазных капель при конъюнктивитах.

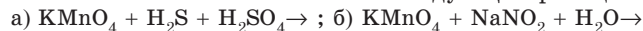
Задание № 1. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Ответ:

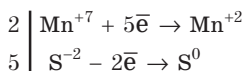
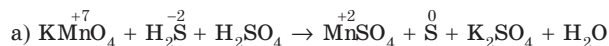


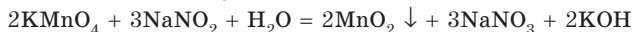
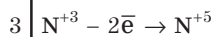
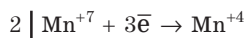
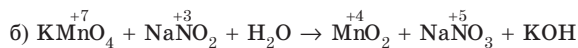
Задание № 2. Закончите схемы следующих реакций:



Составьте уравнения этих реакций. Чем являются сероводород и нитрит натрия в этих реакциях?

Ответ:





Сероводород и нитрит натрия в этих реакциях являются восстановителями.

Материал для повторения раздела 2.2

Важнейшие понятия

Физические свойства металлов — электро- и теплопроводность, металлический блеск, пластичность и др.

Легкие металлы — металлы, плотность которых меньше 5 г/см³ (например, Na, Ca, Mn, Al и др.).

Тяжелые металлы — металлы, плотность которых больше 5 г/см³ (например, Fe, Cu, Pb, Au, Hg и др.).

«Металлы жизни» — металлы, соединения которых играют важную роль в организме человека. К ним относятся четыре *s*-металла (Na, K, Mg, Ca) и шесть *d*-металлов (Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo).

Щелочные металлы — простые вещества, образуемые элементами главной подгруппы I группы: Li, Na, K, Rb, Cs. Очень активные металлы, сильные восстановители. В соединениях находятся в виде ионов с зарядом +1. В свободном виде получают электролизом их хлоридов и гидроксидов.

Едкие щелочи — гидроксиды щелочных металлов (NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали). Сильные растворимые в воде основания.

Физиологический раствор — применяемый в медицине 0,9% - ный водный раствор хлорида натрия.

Щелочноземельные металлы — простые вещества, образуемые элементами главной подгруппы II группы: Ca, Sr и Ba. По химической активности сходны со щелочными металлами. Образуют ионные соединения, в составе которых находятся в виде ионов с зарядом +2.

Негашеная (жженая) известь — технический оксид кальция CaO, получаемый при термическом разложении известняка CaCO₃.

Гашеная известь — технический гидроксид кальция Ca(OH)₂, получаемый из CaO в результате взаимодействия его с водой (гашение извести).

Известковая вода — насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Баритовая вода — насыщенный водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Жесткость воды — совокупность свойств природной воды, обусловленных содержанием в ней солей кальция и магния.

Постоянная жесткость — жесткость воды, обусловленная присутствием в ней хлоридов, сульфатов и других солей кальция и магния; не устраняется при кипячении воды.

Временная (карбонатная) жесткость — жесткость воды, обусловленная присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния; устраняется кипячением воды, в ходе которого $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ разлагаются с образованием нерастворимых CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Содово-известковый метод устранения жесткости воды — способ умягчения воды с помощью смеси гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и соды Na_2CO_3 .

Алюминий — металл, образующий оксид и гидроксид, которые обладают амфотерными свойствами; во всех соединениях имеет степень окисления +3.

Пассивация металла — явление, происходящее с некоторыми металлами (Al, Fe, Cr) при помещении их в концентрированную серную или концентрированную азотную кислоту. Под действием этих кислот происходит упрочение защитных оксидных пленок на поверхности металлов, в результате чего металлы не реагируют с данными кислотами при обычных условиях.

Алюмотермия — способ получения некоторых металлов (Ca, Cr, Mn и др.) из их оксидов, основанный на использовании в качестве восстановителя металлического алюминия.

Семейство железа — триада элементов, находящихся в 4-м периоде и в побочной подгруппе VIII группы: железо Fe, кобальт Co, никель Ni.

Железо — представитель *d*-металлов; относится к тяжелым тугоплавким металлам; проявляет умеренную химическую активность; наиболее характерными степенями окисления в соединениях являются +2 и +3.

Чугун — железоуглеродный сплав, содержащий более 2% углерода, а также примеси других элементов.

Сталь — продукт переработки чугуна, в ходе которой снижается содержание в нем углерода и других примесей.

Качественные реакции — реакции, используемые для обнаружения тех или иных ионов в исследуемом растворе.

Красная кровяная соль — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — реагент, используемый для проведения качественной реакции на ионы Fe^{2+} .

Желтая кровяная соль — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — реагент, используемый для проведения качественной реакции на ионы Fe^{3+} .

Коррозия металлов — самопроизвольное разрушение металлических материалов, связанное с их окислением под воздействием веществ окружающей среды.

Хром — представитель *d*-металлов; образует устойчивые соединения, в которых проявляет степени окисления +2, +3 и +6.

Хроматы — соли хромовой кислоты H_2CrO_4 ; окрашены в желтый цвет; являются сильными окислителями в щелочной среде.

Дихроматы — соли дихромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; окрашены в оранжевый цвет; являются сильными окислителями в кислой среде.

Хромпик — тривиальное название дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Хромовая смесь — смесь, состоящая из дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной серной кислоты.

Марганец — представитель *d*-металлов; наиболее устойчивы соединения марганца, в которых он имеет степени окисления +2, +4, +7.

Перманганат калия KMnO_4 — сильный окислитель, широко используемый в химии для окисления различных неорганических и органических веществ. В кислой среде перманганат-ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , в щелочной среде — до манганат-ионов MnO_4^{2-} , в нейтральной среде — до оксида марганца (IV) MnO_2 .

Медь — представитель *d*-металлов; малоактивный металл (в ряду напряжений находится после водорода). Наиболее устойчивы соединения, в которых медь имеет степень окисления +2; менее устойчивы соединения со степенью окисления +1.

2.3. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.3.1. Общая характеристика неметаллов

Как вы уже знаете, к металлам относится около 80 элементов. Таким образом, число элементов-неметаллов значительно меньше. Типичными неметаллическими свойствами обладают десять химических элементов (**H, C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I**). Шесть элементов, которые обычно относят к неметаллам, проявляют двойственные (и металлические, и неметаллические) свойства (**B, Si, As, Se, Te, At**). И еще 6 элементов в последнее время стали включать в список неметаллов. Это так называемые благородные (или инертные) газы (**He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn**). Оказалось, что их инертность относительна, некоторые из этих газов образуют различные химические соединения. Итак, **22 из известных химических элементов принято относить к неметаллам.**

Несмотря на небольшое число элементов-неметаллов, их роль и значение как на Земле, так и в космосе огромны. 99% массы Солнца и других звезд составляют неметаллы водород и гелий. Воздушная оболочка Земли состоит из атомо неметаллов — азота, кислорода и благородных газов. Гидросфера Земли образована одним из важнейших для жизни веществ — водой, молекулы которой состоят из неметаллов водорода и кислорода. В живой материи главенствуют 6 неметаллов — **углерод, кислород, водород, азот, фосфор, сера** (органогенные элементы).

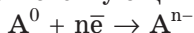
Таким образом, знания о химических свойствах неметаллов и их соединений чрезвычайно важны для многих отраслей научной и практической деятельности. Учитывая также роль неметаллов и их соединений в биологическом мире, можно сказать, что химия неметаллов — это химия жизни.

Электронное строение атомов неметаллов

Атомы большинства неметаллов, в отличие от атомов металлов, на внешнем электронном слое имеют **большое число электронов — от 4 до 8**. Исключение составляют атомы водорода, гелия, бора, которые имеют на внешнем уровне 1, 2 и 3 электрона соответственно.

Среди неметаллов только два элемента — водород ($1s^1$) и гелий ($1s^2$) относятся к s -семейству, все остальные принадлежат к p -семейству, их электронные конфигурации могут быть представлены в общем виде: $ns^2np^{1 \rightarrow 6}$.

Атомы типичных неметаллов (А) характеризуются высокой электроотрицательностью и большим сродством к электрону, что обуславливает их способность образовывать отрицательно заряженные ионы с электронными конфигурациями соответствующих инертных газов:



Эти ионы входят в состав ионных соединений неметаллов с типичными металлами.

Отрицательные степени окисления неметаллы имеют также в ковалентных соединениях с другими менее электроотрицательными неметаллами (в частности, с водородом).

Атомы неметаллов в ковалентных соединениях с более электроотрицательными неметаллами (в частности, с кислородом) имеют положительные степени окисления. Высшая положительная степень окисления неметалла, как правило, равна номеру группы, в которой он находится.

Особые свойства имеют атомы неметаллов главной подгруппы VIII группы, известные под названием «благородные газы». На внешнем уровне эти атомы имеют завершенную высокоустойчивую восьмизлектронную конфигурацию ns^2np^6 (гелий — $1s^2$). В связи с этим энергия ионизации их очень высока, а электроотрицательность вообще равна нулю. Получены лишь единичные соединения для криптона, ксенона и радона — фториды и оксиды.

Простые вещества-неметаллы

При обычных условиях вещества-неметаллы существуют в разных агрегатных состояниях:

Газы	Жидкости	Твердые вещества
Водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 , фтор F_2 , хлор Cl_2 , инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	Бром Br_2	Йод I_2 , углерод C, кремний Si, сера S, фосфор P и др.

Семь элементов-неметаллов образуют простые вещества, существующие в виде двухатомных молекул $Э_2$.

Структура кристаллической решетки и характер химической связи в ней у металлов и неметаллов отличаются друг от друга. Атомы металлов образуют кристаллическую структуру, в которой они связаны между собой металлической связью. В кристаллической решетке твердых неметаллов между атомами существуют **ковалентные связи** и, как правило, нет свободных электронов. В связи с этим твердые неметаллы, в отличие от металлов, имеют следующие характеристики:

- не имеют блеска;
- хрупкие, имеют различную твердость;
- плохо проводят тепло и электричество.

Твердые вещества-неметаллы в воде практически не растворимы; газообразные O_2 , N_2 , H_2 и галогены обладают очень малой растворимостью в воде.

Для ряда неметаллов характерна **аллотропия** — существование одного элемента в виде нескольких простых веществ. Аллотропные модификации (аллотропы) известны для кислорода (кислород и озон), серы (ромбическая, моноклинная и пластическая), фосфора (белый, красный и черный), углерода (графит, алмаз и карбин), кремния (кристаллический и аморфный).

По химической активности неметаллы существенно различаются между собой. Так, элементы главной подгруппы VIII группы образуют практически инертные вещества — благородные газы. Достаточно близко к ним по свойствам находится малоактивный азот N_2 .

Наиболее химически активными неметаллами являются галогены, водород и кислород. Сера, фосфор, а особенно углерод и кремний реакционноспособны только при повышенных температурах.

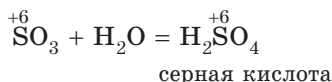
Неметаллы в химических реакциях проявляют и окислительные, и восстановительные свойства. Наиболее

высокая окислительная способность характерна для галогенов и кислорода. У таких неметаллов, как водород, углерод, кремний, преобладают восстановительные свойства.

Общая характеристика важнейших соединений неметаллов

Оксиды и гидроксиды. Все неметаллы, кроме инертных газов, образуют оксиды, которые относятся к кислотным оксидам. Исключение составляют SiO , CO , N_2O , NO — они являются несолеобразующими оксидами (не проявляют ни кислотных, ни основных свойств).

Все кислотные оксиды, кроме SiO_2 , растворяются в воде. При этом образуются гидраты оксидов — гидроксиды, которые по своему характеру являются кислотами, например:



Кислотные оксиды называются **ангидридами кислот** («ангидрид» — без воды). Степени окисления неметалла в ангидриде и в соответствующей ему кислоте равны.

Водородные соединения. Для неметаллов, в отличие от металлов, характерно образование устойчивых водородных соединений типа ЭН_x (табл. 19).

Таблица 19

Водородные соединения неметаллов

Группы		IV	V	VI	VII
Общие формулы водородных соединений		ЭН_4	ЭН_3	ЭН_2	ЭН
Периоды	2	CH_4 Метан	NH_3 Аммиак	H_2O Вода	HF Фтороводород
	3	SiH_4 Силан	PH_3 Фосфин	H_2S Сероводород	HCl Хлороводород
	4		AsH_3 Арсин	H_2Se Селеноводород	HBr Бромоводород
	5			H_2Te Теллуrowодород	HI Иодоводород

Эти соединения в большинстве случаев образуются при непосредственном взаимодействии неметалла с водородом (кроме PH_3 и SiH_4).

Водородные соединения неметаллов при обычных условиях представляют собой газообразные вещества. Исключение составляют H_2O (вода), имеющая аномально высокую температуру кипения (100°C), и HF (фтороводород), кипящий при температуре, близкой к комнатной ($19,5^\circ\text{C}$).

Кроме метана CH_4 и силана SiH_4 , все водородные соединения неметаллов растворимы в воде. При растворении в воде галогеноводородов (HF , HCl , HBr , HI), а также H_2S , H_2Se и H_2Te образуются сильные или слабые кислоты аналогичной формулы. Напротив, водные растворы аммиака NH_3 (NH_4OH — гидроксид аммония) и фосфина PH_3 (PH_4OH — гидроксид фосфония) обладают слабоосновными свойствами.

Три водородных соединения неметаллов являются очень важными природными веществами: H_2O (вода), CH_4 (природный газ метан), H_2S (сероводород).

Хлороводород (HCl) и аммиак (NH_3) — одни из важнейших продуктов химической промышленности. Они производятся и потребляются в громадных количествах.

2.3.2. Водород. Вода. Пероксид водорода

Водород H — элемент с порядковым номером 1; электронная формула его атома: $1s^1$.

Водород занимает двойственное положение в периодической системе элементов, его принято размещать и в I, и в VII группах (в главных подгруппах). Это обусловлено тем, что он имеет черты сходства и со щелочными металлами, и с галогенами. Как и атомы щелочных металлов, атом водорода может отдавать 1 электрон (окисляться) и превращаться в положительно заряженный ион H^+ . С другой стороны, как и атомы галогенов, атом водорода может присоединять 1 электрон (восстанавливаться), завершая при этом свою электронную оболочку ($1s^2$) и превращаясь в отрицательно заряженный гидрид-ион H^- .

Электроотрицательность водорода 2,1, что является промежуточной величиной между ЭО типичных металлов и типичных неметаллов.

В своих соединениях водород обычно имеет степень окисления +1 (в гидридах металлов –1).

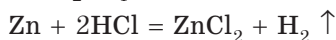
Стабильные изотопы водорода: **протий** ^1H (легкий водород; 99,985%) и **дейтерий** ^2H , или **Д** (тяжелый водород; 0,015%); радиоактивный изотоп — **тритий** ^3H , или **Т** (на Земле его содержится всего около 2 кг).

Нахождение в природе. Способы получения

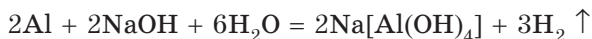
Водород — наиболее распространенный элемент в космосе (в состав космической материи входит 63% H, 36% He и 1% остальных элементов). На Земле водород встречается главным образом в химически связанном виде (вода, живые организмы, нефть, минералы). Следы свободного водорода обнаружены в верхних слоях атмосферы.

Существует достаточно много способов получения водорода. Рассмотрим наиболее широко используемые лабораторные (первые три) и промышленные способы.

1. Взаимодействие металлов, находящихся в ряду напряжений до водорода, с кислотами-«неокислителями» (HCl, разб. H_2SO_4); например:



2. Взаимодействие металлов, образующих амфотерные оксиды и гидроксиды (Al, Zn и др.), с растворами щелочей; например:

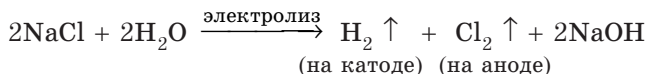


или упрощенно: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$

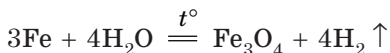
3. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой; например:



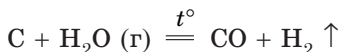
4. Электролиз разбавленных растворов щелочей, серной кислоты, хлоридов щелочных металлов; например:



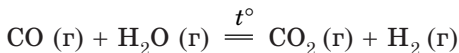
5. Восстановление водяного пара такими металлами, как магний, цинк, железо; например:



6. Восстановление водяного пара раскаленным коксом (углеродом):

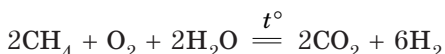


Образующаяся при этом смесь оксида углерода (II) и водорода называется **водяным газом**. Он широко используется как горючий газ, в качестве сырья для синтеза различных химических продуктов (аммиака, метанола и др.). Для выделения водорода из водяного газа содержащийся в нем CO превращают при нагревании с водяным паром в CO_2 (конверсия водяного газа):



Затем CO_2 удаляют, пропуская реакционную смесь через горячий раствор карбоната калия.

7. В настоящее время в промышленности водород получают главным образом из природного газа, основным компонентом которого является метан CH_4 . Реакция, протекающая при смешивании природного газа с водяным паром и кислородом и нагревании этой смеси до 800—900 °C, может быть выражена следующим уравнением:



Углекислый газ из образующейся смеси газов удаляют описанным выше способом (см. п. 6).

Физические свойства

В свободном виде водород образует одно простое вещество, состоящее из двухатомных молекул H_2 , в которых два атома водорода связаны ковалентной одинарной связью: $\text{H}-\text{H}$.

Водород H_2 — газ без цвета, запаха, плотность при н. у. 0,09 г/л (в 14 раз легче воздуха). Температура кипения $-252,8^\circ\text{C}$ (это один из самых трудносжижаемых газов). В воде очень плохо растворим. Хорошо растворяется в некоторых металлах (палладий, платина, никель).

Химические свойства

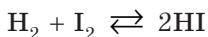
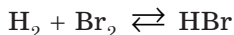
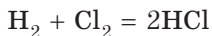
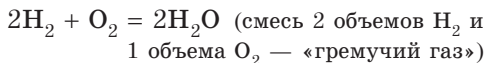
Связь в молекуле H_2 очень прочная, поэтому химически водород малоактивен. Его реакционная способность значительно повышается в присутствии таких катализаторов, как платина и никель. Это объясняется тем, что растворяясь в этих металлах, молекулы водорода распадаются на атомы. Образующийся атомарный водород значительно активнее молекулярного. Атомарным является также водород в момент выделения (лат. *in statu nascendi*). Поэтому некоторые реакции проводят так, чтобы реагент взаимодействовал с водородом, образующимся непосредственно в реакционной смеси, например, в ходе реакции: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$. Атомы водорода при этом не успевают соединяться в молекулы H_2 , а вступают в реакцию с реагентом.

В химических реакциях водород может быть как **восстановителем** (что для него более характерно), так и **окислителем**.

1. Реакции с простыми веществами

С неметаллами водород взаимодействует как восстановитель:

С наиболее активными неметаллами реакции протекают очень активно, сопровождаются горением или даже взрывом. Для инициирования реакции достаточно искры или светового облучения:



С серой реакция протекает при нагревании:



С азотом и углеродом водород взаимодействует обратимо и с большим трудом: реакции происходят толь-

ко в присутствии катализаторов, при довольно высоких температурах и высоком давлении:



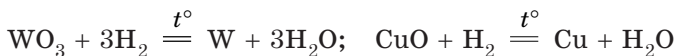
С фосфором и кремнием водород непосредственно практически не взаимодействует. Фосфин PH_3 и силан SiH_4 получают косвенным путем.

Как окислитель водород взаимодействует только с активными (щелочными и щелочноземельными) металлами. В результате образуются гидриды металлов, представляющие собой солеобразные ионные соединения, которые содержат гидрид-ионы H^- :

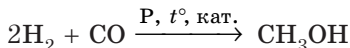


2. Реакции со сложными веществами

а) При высокой температуре водород может восстанавливать многие оксиды металлов; например:



б) При взаимодействии водорода с оксидом углерода (II) можно получить метиловый спирт CH_3OH :



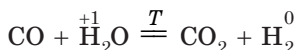
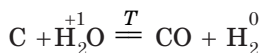
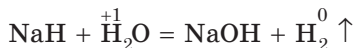
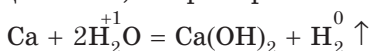
в) Водород способен присоединяться ко многим органическим молекулам. Такие реакции называются реакциями **гидрирования** (или **гидрогенизации**) и будут подробно рассмотрены при изучении органической химии.

Вода, ее физические и химические свойства

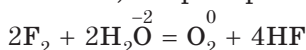
Вода (или оксид водорода) является одним из важнейших соединений водорода. Ее физические и химические свойства определяются электронным и пространственным строением молекул H_2O .

Атомы водорода и кислорода в молекуле H_2O находятся в своих устойчивых степенях окисления (+1 и -2 соответственно), поэтому **вода не проявляет ярко выраженных окислительных или восстановительных свойств.**

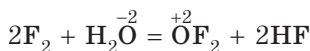
В роли окислителя она выступает в реакциях только с сильными восстановителями: активными металлами и их гидридами, неметаллами с низкой ЭО, некоторыми сложными веществами; например:



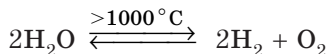
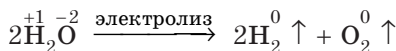
Роль восстановителя вода играет в реакциях только с сильными окислителями; например со фтором:



или



Внутримолекулярное окислительно-восстановительное разложение воды происходит лишь под действием электрического тока или очень высокой температуры (в последнем случае реакция является обратимой):



Молекула воды имеет угловое строение (см. 1.1.8) и является полярной молекулой, т. е. **диполем**. Поэтому вода является полярным растворителем, в котором хорошо растворяются вещества с ионными и полярными ковалентными связями. Растворение этих веществ сопровождается процессами **гидратации**, т. е. присоединением молекул воды к образующимся в результате диссоциации растворяемых веществ ионам. Некоторые гидратированные ионы могут существовать в твердом виде, входя в состав кристаллогидратов ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Полярность связей О—Н в молекуле H_2O , наличие избыточных положительных зарядов на атомах водорода и избыточного отрицательного заряда на атоме кислорода обуславливают образование **водородных связей** меж-

ду молекулами воды (см. 1.1.13), вследствие чего они объединяются в ассоциаты. Существованием этих ассоциатов объясняются **аномально высокие значения температуры плавления льда** (0 °C) и **температуры кипения воды** (100 °C).

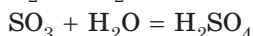
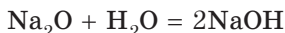
Как уже отмечалось в параграфе 1.1.16, молекулы воды способны подвергаться **самоионизации** с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов:



В чистой воде это равновесие практически нацело смещено влево. Однако при растворении в воде веществ, способных связывать ионы H^+ и OH^- , согласно принципу Ле-Шателье, происходит усиление диссоциации воды, которое в ряде случаев приводит к ее полному разложению.

Например, разложение молекул воды имеет место при:

а) гидратации основных и кислотных оксидов:



б) необратимом гидролизе многих неорганических соединений:



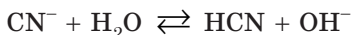
Усиление диссоциации воды происходит и в том случае, если частицы растворяемого вещества способны связывать один из видов ионов воды (H^+ или OH^-).

Например, при растворении в воде аммиака NH_3 его молекулы связываются с ионами водорода с образованием ионов аммония:

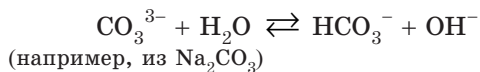


Освобождающиеся из молекул H_2O ионы OH^- обуславливают щелочной характер раствора аммиака.

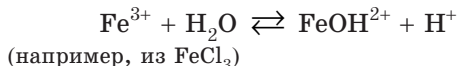
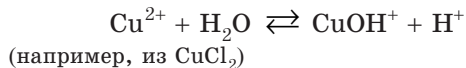
Похожие процессы происходят при растворении в воде солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами. Входящие в состав этих солей анионы слабых кислот связываются с ионами водорода из молекул воды, т. е. происходит **гидролиз по аниону** (см 2.1.6):



(например, из KCN)



Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, **гидролизуются по катиону**, т. е. катионы этих солей связываются с ионами OH^- из молекул воды; в результате в растворе повышается концентрация ионов H^+ :



Процессы гидратации и гидролиза широко распространены в органической химии (см. часть III).

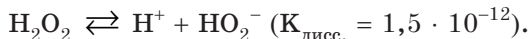
В заключение отметим, что **вода является самым распространенным на Земле веществом**. Поверхность земного шара на 3/4 покрыта водой (океаны, моря, озера, ледники). В больших количествах вода также находится в атмосфере и земной коре. Наша планета буквально пропитана водой и окутана водяным паром. Общие запасы свободной воды на Земле составляют **1,4 млрд. км³**. Почти столько же воды находится в физически и химически связанном состоянии, например в природных кристаллогидратах: глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бокситах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

Однако запасы пресной воды, пригодной для питья и бытовых нужд, весьма ограничены. Поэтому в настоящее время охрана водных ресурсов и очистка сточных вод стали наиболее актуальными экологическими проблемами, стоящими перед человечеством.

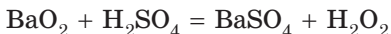
Пероксид водорода, его физические и химические свойства

Кроме воды, существует еще одно соединение водорода с кислородом. Это пероксид водорода H_2O_2 , представляющий собой бесцветную жидкость с $T_{\text{пл.}} = -0,41^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 150,2^\circ\text{C}$ и плотностью $1,45 \text{ г/см}^3$. В чистом (свободном от воды) виде H_2O_2 очень взрывоопасен. В продажу поступает обычно 30%-ный водный раствор, называемый **пергидролем**, или 3%-ный раствор.

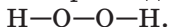
Раствор пероксида водорода имеет кислую реакцию, что обусловлено диссоциацией его молекул **по типу слабой кислоты**:



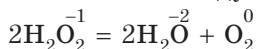
Некоторые пероксиды металлов, например Na_2O_2 , BaO_2 , можно рассматривать как соли слабой кислоты пероксида водорода. Из них можно получать H_2O_2 действием более сильных кислот:



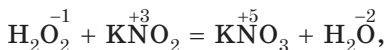
Графическая формула пероксида водорода:



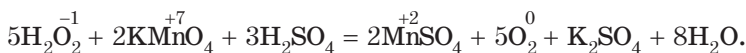
«Пероксидный мостик» из двух атомов кислорода делает молекулу нестойкой. При хранении на свету, нагревании, действии катализаторов (например MnO_2) пероксид водорода разлагается на воду и кислород:



Данная реакция относится к типу реакций **диспропорционирования**. Способность пероксида водорода к самоокислению-самовосстановлению обусловлена тем, что атомы кислорода в его молекуле находятся в **промежуточной степени окисления -1** . Этим же объясняются двойственные окислительно-восстановительные свойства H_2O_2 . Он может вести себя и как окислитель:



и как восстановитель:



Окислительные свойства пероксида водорода выражены в значительно большей степени, чем восстановительные.

Биологическая роль соединений водорода.

Применение воды и пероксида водорода в медицине

Водород является одним из элементов-органогенов, поскольку его атомы входят в состав молекул всех органических веществ организма.

В жидкостях организма (особенно в желудочном соке) содержится значительное количество гидратированных ионов водорода H_3O^+ .

Водород входит также в состав неорганических соединений организма (H_2CO_3 , H_2O_2 , NH_3 и др.), среди которых важнейшим является вода.

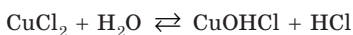
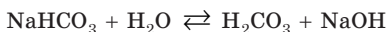
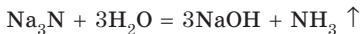
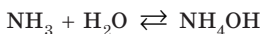
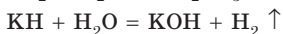
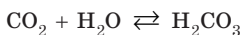
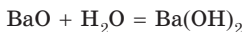
Организмы животных и растений содержат от 50 до 90% воды. В организме человека она составляет около 65% от массы тела. Большая часть воды в организме находится внутри клеток (70%), около 23% составляет межклеточная вода, а оставшаяся (7%) находится внутри кровеносных сосудов и в составе плазмы крови. Потеря организмом человека более 10% воды может привести к смерти. При продолжительности жизни 70 лет человек потребляет около 25 т воды.

Многие лекарственные средства представляют собой водные растворы веществ. Для их приготовления обычно используется **дистиллированная вода**. Эту воду получают путем кипячения воды и последующей конденсации водяного пара; данный процесс называется перегонкой (дистилляцией), он позволяет очистить водопроводную воду от большинства содержащихся в ней примесей.

Пероксид водорода применяют в медицине как дезинфицирующее средство для полосканий, промываний и как кровоостанавливающее средство в виде 3%-ного раствора.

Задание № 1. С какими из следующих веществ вода взаимодействует при обычных условиях: Ca, Cu, FeO, BaO, CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , KN, NH_3 , Na_3N , KNO_3 , NaHCO_3 , CuCl_2 ? Напишите уравнения реакций.

Ответ: При обычных условиях вода взаимодействует с: Ca, BaO, CO_2 , KN, NH_3 , Na_3N , NaHCO_3 , CuCl_2 .



Задание № 2. Напишите формулы и названия водородных соединений неметаллов II периода (кроме бора). Охарактеризуйте их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

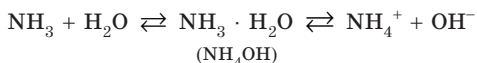
Ответ: Водородные соединения неметаллов II периода: CH_4 — метан, NH_3 — аммиак, H_2O — вода, HF — фтороводород.

Кисотно-основные свойства

Все эти водородные соединения, кроме воды, при обычных условиях — газы.

Метан малорастворим в воде, не проявляет каких-либо кислотно-основных свойств.

Аммиак очень хорошо растворим в воде; обратимо взаимодействует с водой с образованием гидрата, частично диссоциирующего с отщеплением ионов OH^- :



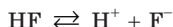
Таким образом, NH_3 и его водный раствор проявляют свойства **слабого основания**. Эти свойства подтверждаются взаимодействием аммиака с кислотами с образованием солей:



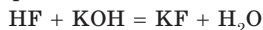
Вода является идеальным амфотерным электролитом, слабо диссоциирующим с образованием ионов H^+ и OH^- :



Фтороводород при растворении в воде диссоциирует с отщеплением ионов H^+ , что свидетельствует о проявлении им **кислотных свойств**:

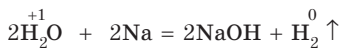


Будучи кислотой, водный раствор HF не взаимодействует со щелочами; например:

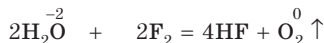


Окислительно-восстановительные свойства

В воде H_2O степени окисления водорода и кислорода, равные соответственно +1 и -2, являются устойчивыми для этих элементов. Поэтому H_2O проявляет окислительно-восстановительные свойства лишь при взаимодействии с сильными восстановителями и окислителями:



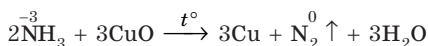
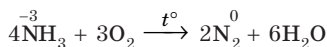
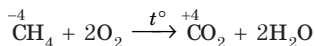
окисли- сильный
тель восстановитель



восстано- сильный
витель окислитель

Углерод в CH_4 , азот в NH_3 и фтор в HF имеют низшие степени окисления, соответственно -4 , -3 и -1 . Однако для фтора степень окисления -1 является постоянной и весьма устойчивой, и нет такого химического реагента, под действием которого F^{-1} может окислиться.

Что касается CH_4 и NH_3 , то для них характерны **восстановительные свойства**, которые проявляются, например, в следующих реакциях:



Вопросы, упражнения и задачи

1. С какими из следующих веществ водород непосредственно не реагирует: вода, оксид меди (II), оксид натрия, сера, азот, хлор, железо, калий, фосфор, серная кислота? Для остальных веществ напишите уравнения реакций их взаимодействия с водородом.
2. Вычислите массу воды, которая образуется при взрыве смеси водорода с кислородом объемом $16,8$ л (н. у.), если известно, что оба газа прореагировали полностью.
3. Даны растворы фтороводорода, сероводорода, аммиака и иодоводорода с одинаковой молярной концентрацией. В каком из растворов концентрация ионов водорода: а) максимальна; б) минимальна?
4. Водород, образовавшийся при взаимодействии избытка сплава цинка с железом со 100 мл соляной кислоты, пропустили через трубку с раскаленным оксидом меди (II). Масса трубки по окончании реакции уменьшилась на $2,0$ г. Какова молярная концентрация хлороводорода во взятой для реакции соляной кислоте?
5. Водород, образовавшийся при взаимодействии 14 г железа с избыточным количеством смеси соляной и серной кислот, пропустили через трубку со взятым в избытке натрием при температуре 300°C . Как изменится масса трубки по окончании реакции?
6. Пероксид водорода, находившийся в $80,0$ г водного раствора, полностью разложили. Масса оставшейся жидкости оказалась равной $78,1$ г. Вычислите массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.

7. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим схемам:

- а) неметалл + вода $\longrightarrow$ H_2 + ...
 б) металл + раствор щелочи $\longrightarrow$ H_2 + ...
 в) металл + вода $\longrightarrow$ H_2 + ...
 г) неметалл + раствор щелочи $\longrightarrow$ H_2 + ...

2.3.3. Галогены и их важнейшие соединения

Галогенами называются элементы главной подгруппы VII группы: фтор F, хлор Cl, бром Br и йод I*.

В переводе с греческого «галогены» означает «рождающие соли»: при соединении галогенов с металлами образуются соли (NaCl, CaBr₂ и т. д.).

Электронное строение атомов и характер связи в соединениях

⁹ F	...2s ² 2p ⁵	↓	— Радиус атомов увеличивается
¹⁷ Cl	...3s ² 3p ⁵		— Электроотрицательность уменьшается
³⁵ Br	...4s ² 4p ⁵		— Способность присоединять электрон (т. е. окислительные свойства) уменьшается
⁵³ I	...5s ² 5p ⁵		

Общая формула внешнего электронного слоя ns^2np^5

Имея на внешнем электронном слое 7 электронов, атомы галогенов (Hal) стремятся к присоединению недостающего до октета одного электрона; при этом они превращаются в ионы с зарядом -1:



Эти ионы входят в состав кристаллических решеток галогенидов типичных металлов (CsF, NaCl, CaF₂, KBr и др.).

Степень окисления -1 галогены имеют и в ковалентных соединениях галогенов с менее электроотрицательными неметаллами (PCl₃, CCl₄, SiBr₄, HCl, HI и др.).

Фтор F является самым электроотрицательным элементом, поэтому в своих соединениях он имеет постоянную степень окисления -1.

* Астат At является радиоактивным элементом, который получают путем ядерных превращений.

ns^2np^5 nd (Валентность I, ст. ок. +1) $\xrightarrow{+E}$ $ns^2np^4nd^1$ nd (Валентность III, ст. ок. +3) $\xrightarrow{+E}$

$ns^2np^3nd^2$ nd (Валентность V, ст. ок. +5) $\xrightarrow{+E}$ $ns^1np^3nd^3$ nd (Валентность VII, ст. ок. +7)

— хлористой $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$, хлорноватой $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ и

хлорной $\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{Cl}=\text{O}$ — атомы хлора находятся в воз-

В основном состоянии атомы галогенов находятся и в тех ковалентных соединениях, где они имеют степень окисления -1 (например, HCl).

Простые вещества, образуемые галогенами, состоят из двухатомных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , в которых атомы связаны ковалентной неполярной σ -связью.

По физическим и химическим свойствам это типичные неметаллы, обладающие высокой химической активностью и ярко выраженной окислительной способностью. Характеризуются плохой растворимостью в воде, наличием характерного запаха и ядовитым действием.

Уменьшение неметалличности элементов в главных подгруппах приводит к заметным изменениям физических и химических свойств соответствующих простых веществ:

F_2	Cl_2	Br_2	I_2
газ	газ	жидкость	тв. вещество
с металлич. блеском			

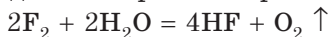
Прочность связи в молекулах уменьшается

Химическая активность снижается

Окислительная способность уменьшается

Фтор резко отличается от других галогенов своей необычайно высокой химической активностью. Проявляя свойства сильнейшего окислителя, он взаимодействует практически со всеми другими простыми веществами, кроме He, Ne, Ar, N₂ и O₂.

С водородом и щелочными металлами фтор реагирует со взрывом. Многие другие металлы и неметаллы в атмосфере фтора воспламеняются. Он окисляет платину и золото. Взаимодействие фтора с водой сопровождается горением, а с водяным паром — взрывом:

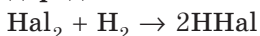


Оксиды и гидроксиды, образуемые галогенами, являются крайне неустойчивыми соединениями. В отличие от большинства других простых веществ, *галогены с кислородом непосредственно не соединяются*, поэтому их оксиды получают косвенным путем.

Фтор имеет большую электроотрицательность, чем кислород, поэтому его соединения с кислородом OF_2 , O_2F_2 не являются оксидами и называются фторидами кислорода.

Далее будут рассмотрены оксиды и гидроксиды хлора.

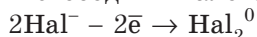
Все галогены взаимодействуют с водородом с образованием **галогеноводородов**:



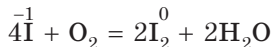
Все галогеноводороды при обычных условиях — газообразные вещества с резким запахом. В молекулах HNaI атомы водорода и галогена связаны между собой полярной ковалентной связью, благодаря чему они хорошо растворяются в воде, полностью диссоциируя при этом на ионы: $\text{HNaI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NaI}^-$.

Водные растворы галогеноводородов являются **сильными кислотами** (за исключением HF).

Анионы NaI^- в большей или меньшей степени обладают **восстановительными свойствами**. При взаимодействии с окислителями они теряют электроны и превращаются в молекулы свободных галогенов:

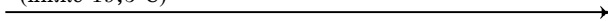


Наибольшей восстановительной способностью обладает йодид-анион I^- — он окисляется даже кислородом воздуха:



Анион F^- отдает свой электрон с большим трудом — только на аноде при электролизе расплавов фторидов металлов.

Некоторые закономерности в изменении свойств галогеноводородов приводятся ниже:

HF	HCl	HBr	HI
жидкость (ниже $19,5^\circ\text{C}$)	газ	газ	газ
			
Прочность молекул уменьшается			
Кислотные свойства водных растворов усиливаются			
Восстановительная способность аниона увеличивается			

Фтороводород HF отличается от других галогеноводородов рядом свойств:

- 1) более высокая температура кипения, вследствие чего при температуре ниже $19,5^\circ\text{C}$ он находится в жидком состоянии (это объясняется наличием прочных водородных связей между молекулами HF);
- 2) в отличие от других галогеноводородов, водный раствор HF является *слабой кислотой*, что объясняется большой прочностью связи $\text{H}-\text{F}$;
- 3) в отличие от всех других известных кислот фтороводородная кислота растворяет стекло (в промышленности традиционно сохраняется ее тривиальное название — *плавиковая кислота*).

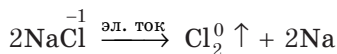
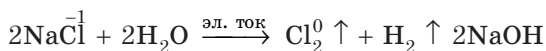
Галогениды — соли галогеноводородных кислот, являются типично ионными соединениями. Большинство из них хорошо растворяются в воде. Представляют собой важные соединения галогенов, используемые в быту, промышленности, медицине. Именно в виде этих солей галогены встречаются в природе: хлориды и бромиды — в водах океанов, морей и соляных озер, йодиды — в буровых водах нефтяных месторождений, фториды — в составе минералов флюорит, криолит, фторапатит.

Хлор и его соединения

Физические свойства. При обычных условиях хлор Cl_2 — газ желто-зеленого цвета с резким запахом; в 2,5 раза тяжелее воздуха, ядовит. В одном объеме воды при 20 °С растворяется 2,5 объема хлора. Раствор хлора в воде называется *хлорной водой*. При температуре –34 °С хлор переходит в жидкое состояние.

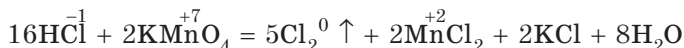
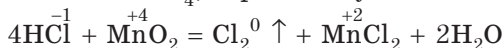
Нахождение в природе. В свободном состоянии хлор встречается только в вулканических газах. Широко распространены в природе хлориды (галит, или поваренная соль NaCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и др.), они присутствуют и в мировом океане, и в земной коре.

Способы получения. В промышленности хлор получают электролизом водного раствора или расплава хлорида натрия:



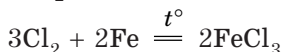
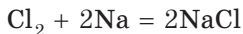
расплав

В лаборатории небольшие количества хлора можно получить действием различных окислителей на концентрированную соляную кислоту. Чаще всего в качестве окислителей применяют оксид марганца (IV) MnO_2 , перманганат калия KMnO_4 , бертолетову соль KClO_3 :



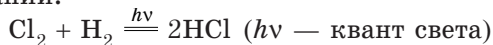
Химические свойства. Хлор характеризуется высокой химической активностью. Как *очень сильный окислитель* он взаимодействует со многими простыми и сложными веществами*.

С металлами хлор реагирует очень активно, с выделением большого количества тепла, при этом образуются галогениды металлов в их высшей степени окисления:

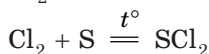
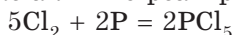


Многие металлы в атмосфере хлора воспламеняются и горят.

С водородом хлор взаимодействует на солнечном свете или при нагревании:

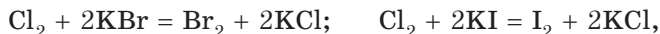


С некоторыми менее электроотрицательными неметаллами хлор также активно реагирует:

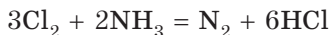
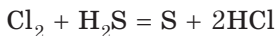


С элементами, имеющими высокую ЭО — кислородом и азотом — хлор непосредственно не взаимодействует.

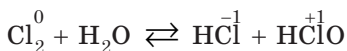
Хлор вытесняет свободные бром и йод соответственно из растворов бромидов и иодидов:



а также взаимодействует с другими восстановителями; например:



Хлор способен к **самоокислению-самовосстановлению**. Диспропорционирование молекул Cl_2 происходит при растворении хлора в воде и в растворах щелочей. Реакция с H_2O очень обратима, в нее вступает лишь небольшая часть растворенных молекул Cl_2 :



* Восстановительные свойства хлор проявляет лишь при взаимодействии с фтором, продуктами этого взаимодействия являются фториды хлора ClF , ClF_3 и ClF_5 .

Образующаяся наряду с HCl хлорноватистая кислота HClO является неустойчивой, легко разлагается с образованием атомарного кислорода ($\text{HClO} = \text{HCl} + [\text{O}]$), обладающего сильными окислительными свойствами и способного за счет этого уничтожать болезнетворные микроорганизмы. Вот почему водопроводную воду хлорируют, используя при этом очень небольшие концентрации хлора (как отмечалось выше, хлор в больших концентрациях токсичен).

Реакции диспропорционирования хлора в щелочных растворах практически необратимы и протекают по-разному в холодных и горячих растворах щелочей. При пропускании хлора через холодный раствор щелочи образуются хлорид и гипохлорит:

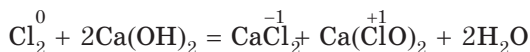


а в результате реакции Cl_2 с горячим раствором щелочи получают хлорид и хлорат:



Образующаяся в этой реакции *бертолетова соль* (хлорат калия) KClO_3 является сильным окислителем, используется в спичечном производстве и пиротехнике.

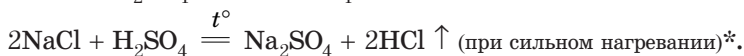
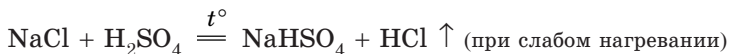
Практически важной является реакция хлора с гашеной известью:



Образующаяся смесь солей — CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ — называется **белильной**, или **хлорной известью**. Ее состав иногда выражается формулой CaOCl_2 (или $\text{CaCl}(\text{ClO})$). Белильную известь применяют для отбеливания тканей, бумаги, для дезинфекции сточных вод и очистки нефтепродуктов.

Хлороводород и соляная кислота. В лабораторных условиях хлороводород можно получить действием концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид натрия. Необратимому протеканию этой реакции способствует летучесть HCl и незначительная растворимость его в концентрированной H_2SO_4 . В зависимости от тем-

пературы реакция протекает по одному из приводимых ниже двух направлений:



В промышленности хлороводород получают прямым синтезом из простых веществ.

Хлороводород — бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворяется в воде. При растворении в воде молекулы HCl полностью диссоциируют на ионы:



поэтому водный раствор HCl проявляет сильнокислотные свойства и называется *хлороводородной*, или *соляной кислотой*.

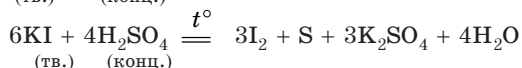
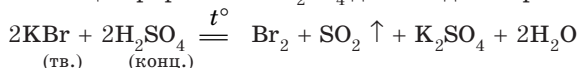
При обычной температуре в 1 л воды может раствориться максимально около 350 л HCl; в результате получается насыщенный раствор с $\omega(\text{HCl}) \approx 36\%$; этот раствор называется концентрированной соляной кислотой.

Соляная кислота проявляет все **общие свойства сильных кислот**: взаимодействует с основаниями, с основными оксидами, с амфотерными оксидами и гидроксидами, с солями слабых кислот, с аммиаком, с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода. Все эти реакции происходят с участием ионов водорода H^+ .

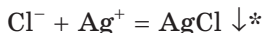
Присутствие в соляной кислоте хлорид-ионов Cl^- обуславливает протекание окислительно-восстановительных реакций, в которых HCl играет роль **восстановителя** и окисляется до свободного хлора (примеры этих реакций см. «Способы получения хлора»).

Качественной реакцией на хлорид-ионы является обменное взаимодействие с раствором нитрата серебра (I)

* Использовать аналогичные реакции для получения HBr и HI невозможно, поскольку бромид- и иодид-ионы являются более сильными восстановителями, чем хлорид-ионы, и окисляются концентрированной H_2SO_4 до свободных брома и йода:



AgNO_3 , в результате которого образуется белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый не только в воде, но и в сильных кислотах:



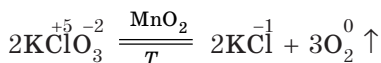
Соли соляной кислоты — хлориды, содержащие катионы различных металлов, в большинстве своем представляют типично ионные соединения, хорошо растворимые в воде. Наибольшее практическое значение среди хлоридов имеет поваренная (каменная) соль NaCl , используемая как вкусовая приправа и как исходное сырье для получения гидроксида натрия NaOH , хлора Cl_2 и других химических веществ.

Кислородсодержащие соединения хлора. В этих соединениях хлор обычно имеет степени окисления +1, +3, +5, +7.

Известен оксид хлора (I) Cl_2O , которому соответствует существующая только в водном растворе, очень неустойчивая и весьма слабая *хлорноватистая кислота* HClO . Более устойчивыми являются ее соли — *гипохлориты* (о получении HClO и ее солей см. «Химические свойства хлора»).

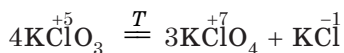
Оксид хлора (III) Cl_2O_3 не получен, однако существует соответствующий ему гидрат — *хлористая кислота* HClO_2 , которая даже в водном растворе быстро разлагается. HClO_2 относится к слабым кислотам, образует соли — *хлориты*.

Оксид хлора (V) Cl_2O_5 также неизвестен, соответствующая ему *хлорноватая кислота* HClO_3 , в отличие от HClO и HClO_2 , является более устойчивой и относится к сильным кислотам, образует соли — *хлораты*. Уже упоминавшийся выше хлорат калия (бертолетова соль) в присутствии катализаторов разлагается с выделением кислорода:



* Реакция с AgNO_3 может быть использована и для обнаружения бромид-ионов Br^- и иодид-ионов I^- . Нерастворимый бромид серебра (I) AgBr имеет желтовато-белый цвет, а осадок иодида серебра (I) AgI окрашен в желтый цвет. Фторид серебра (I) AgF растворим в воде.

При нагревании без катализатора KClO_3 диспропорционирует:



Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 существует и относительно устойчив. Гидратом этого оксида является сильная *хлорная кислота* HClO_4 , которая может быть выделена в свободном состоянии. Образует соли — *перхлораты*. Наибольшее практическое значение имеют перхлораты калия KClO_4 и аммония NH_4ClO_4 , используемые как окислители в ракетных топливах.

Биологическая роль и применение в медицине галогенов и их соединений

Все галогены относятся к биогенным элементам, причем в организме человека хлор является макроэлементом (0,25% от массы тела), а фтор, бром и йод — микроэлементами.

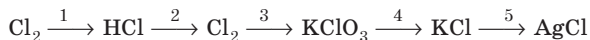
Практически весь хлор в организме находится в виде хлорид-ионов Cl^- . В частности, велика концентрация этих ионов в желудочном соке, содержащем соляную кислоту HCl , которая вырабатывается клетками слизистой оболочки желудка. Соляная кислота играет важную физиологическую роль, так как способствует перевариванию пищи и убивает различные патогенные микроорганизмы (рН желудочного сока $\approx 1-2$).

Фтор входит в состав фторапатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), являющегося основой эмали зубов. Поэтому в зубные пасты добавляют фториды (NaF , SnF_2) для сохранения эмали.

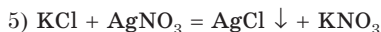
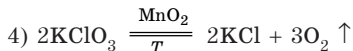
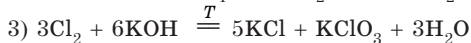
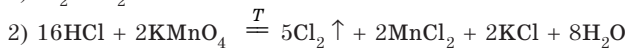
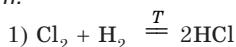
Бром находится в организме в виде бромид-ионов Br^- , оказывающих успокаивающее действие на центральную нервную систему. Бромиды калия и натрия (KBr , NaBr) входят в состав лекарственных средств, используемых при лечении нервных болезней.

Большая часть йода организма находится в щитовидной железе, в которой синтезируются йодсодержащие гормоны (например, тироксин). Нарушение секреции этих гормонов приводит к тяжелым заболеваниям, для лечения которых применяют различные йодсодержащие препараты. Спиртовой раствор йода применяется в медицине как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство.

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

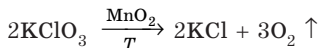
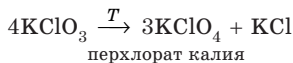
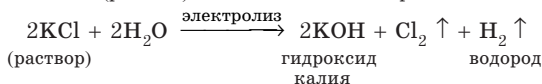
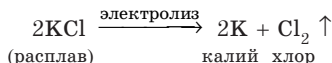


Ответ:

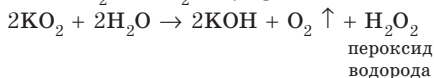
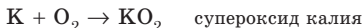


Задание № 2. Из хлорида калия и воды получите не менее 12 веществ, не используя других реактивов. Укажите условия протекания реакций. Назовите полученные вещества.

Ответ:



кислород



Вопросы, упражнения и задачи

1. Даны вещества: CrCl_3 ; KClO_3 ; $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$; Cl_2O ; HClO ; Cl_2O_7 ; NaClO_2 ; NH_4Cl . В каких из этих веществ хлор имеет высшую, низшую и промежуточные степени окисления?
2. В каких из следующих реакций хлороводород или его водный раствор играют роль окислителя, а в каких — восстановителя:
а) $\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow$ б) $\text{HCl} + \text{PbO}_2 \rightarrow$ в) $\text{HCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$
г) $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$ д) $\text{HCl} + \text{KClO}_3 \rightarrow$ е) $\text{HCl} + \text{BaO} \rightarrow ?$
3. В какой группе все вещества взаимодействуют с соляной кислотой:
а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , AgNO_3 ; б) CaCO_3 , MnO_2 , CuO ;
в) KMnO_4 , CaBr_2 , Al ; г) Na_2SiO_3 , Ag , NH_3 ?
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$$
5. Допишите уравнения возможных реакций:
а) $\text{NaF} (\text{p-p}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) \rightarrow$;
б) $\text{NaCl} (\text{p-p}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) \rightarrow$;
в) $\text{NaCl} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$;
г) $\text{NaBr} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$;
д) $\text{NaI} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$
6. После электролиза раствора хлорида натрия получили раствор, содержащий 20 г гидроксида натрия. Газ, выделившийся на аноде в ходе электролиза, пропустили через 665 мл 10%-ного водного раствора иодида калия (плотность раствора 1,1 г/мл). Какова масса образовавшегося при этом осадка?
7. При нагревании бертолетовой соли часть ее разлагается с выделением кислорода, а часть — с образованием перхлората и хлорида калия. Определите массу и состав твердого остатка, если при полном разложении 44,1 г бертолетовой соли выделилось 6,72 л (н. у.) кислорода.

2.3.4. Кислород и озон: физико-химические свойства и способы получения

Кислород — самый распространенный на Земле элемент. Атомы кислорода составляют приблизительно половину всей массы земной коры.

В виде простого вещества O_2 этот элемент входит в состав атмосферного воздуха, где его объемное содержание равно $\approx 21\%$. В связанном виде он является составной частью воды, различных минералов и горных пород, многих органических веществ. Элемент кислород составляет 50–85% массы тканей растений и животных.

В свободном состоянии кислород существует в виде двух аллотропных модификаций: O_2 — кислород и O_3 — озон.

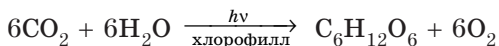
Кислород O_2 при обычных условиях — газ без цвета и запаха; $T_{\text{кип.}} = -183^\circ\text{C}$; немного тяжелее воздуха, плотность 1,43 г/л. В воде малорастворим: в 1 л ее при н. у. растворяется $\approx 0,07$ г O_2 . Жидкий кислород — подвижная, слегка голубоватая жидкость.

Озон O_3 при обычных условиях — газ синего цвета, с резким запахом; $T_{\text{кип.}} = -112^\circ\text{C}$. Растворимость в воде выше, чем у кислорода. Жидкий озон — вещество темно-синего, почти черного цвета. Взрывоопасен во всех агрегатных состояниях, так как самопроизвольно разлагается с выделением большого количества энергии: $2O_3 = 3O_2 + Q$.

В природе озон существует в верхних слоях атмосферы, образуя очень тонкий так называемый «озоновый слой», который защищает Землю и ее обитателей от губительного ультрафиолетового излучения Солнца.

Получение кислорода и озона

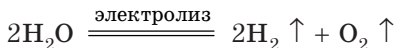
В природе кислород образуется в процессе **фотосинтеза** в зеленых листьях растений. Поглощая солнечную энергию, растения синтезируют из CO_2 и H_2O глюкозу, выделяя при этом свободный кислород:



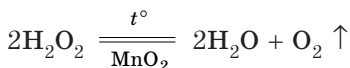
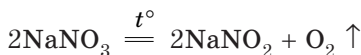
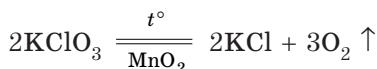
Эта важнейшая биохимическая реакция обеспечивает возможность жизни на Земле, поддерживая содержание кислорода в воздухе на постоянном уровне.

Промышленное получение кислорода связано с извлечением его из воздуха, где O_2 находится в смеси с азотом N_2 , инертными и некоторыми другими газами. Процесс называется «*фракционной перегонкой воздуха*» и заключается в переводе воздуха сначала в жидкое состояние (при низких температурах и высоком давлении), а потом в испарении жидкого воздуха. При этом первым испаряется (отгоняется) из смеси азот, имеющий более низкую $T_{\text{кип.}}$. В остающейся после этого жидкой фракции содержится почти чистый кислород.

Очень чистый кислород получают путем *электролитического разложения воды* в присутствии электролита (например, щелочи):



В лабораторных условиях кислород можно получить путем разложения при нагревании неустойчивых соединений, содержащих в своем составе кислород, например:



Озон образуется в верхних слоях атмосферы (на высоте около 50 км) из свободного кислорода. Под влиянием ультрафиолетового облучения молекулы кислорода диссоциируют с образованием атомарного кислорода: $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$.

Атомы кислорода при столкновении с его молекулами образуют озон: $\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3$.

В небольших количествах озон образуется в нижних слоях атмосферы во время грозových разрядов.

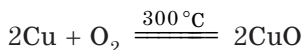
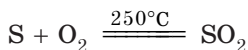
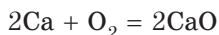
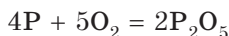
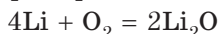
В промышленности озон получают в специальных установках — озонаторах. Через воздух или чистый кислород пропускают электрический ток, который инициирует образование атомарного кислорода. Реакция $\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3$ очень обратима, поэтому выход озона не превышает 10%.

Химические свойства

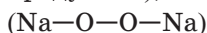
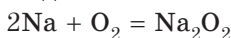
Кислород — одно из самых химически активных веществ. Это обусловлено его *высокой окислительной способностью* ($\text{O}_2^0 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$).

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме инертных газов (He, Ne, Ar), причем со всеми простыми веществами, за исключением галогенов, золота и платиновых металлов, он взаимодействует непосредственно.

При взаимодействии O_2 с простыми веществами — металлами и неметаллами — обычно образуются **оксиды**, например:

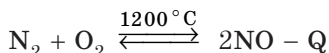


Однако имеются и исключения. При окислении кислородом таких щелочных металлов, как натрий и калий, образуются главным образом пероксиды или супероксиды (а оксиды являются побочным продуктом); например:



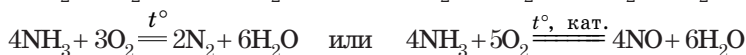
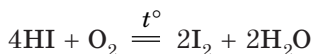
пероксид
натрия

Почти все реакции с участием O_2 экзотермичны, за редким исключением, например:



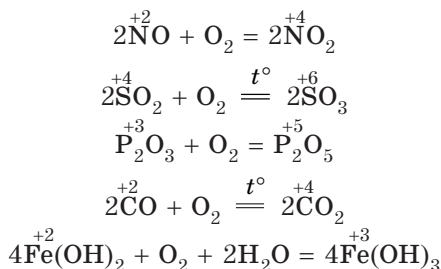
Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является выделение теплоты и света. Такие реакции называются **горением**.

Многие сложные вещества также окисляются кислородом. При взаимодействии O_2 с водородными соединениями неметаллов образуется вода, и неметалл выделяется либо в свободном состоянии, либо в виде своего оксида, в зависимости от условий проведения реакции*:

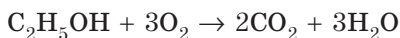


Под действием кислорода низшие оксиды и гидроксиды переходят в соответствующие соединения с более высокой степенью окисления:

* Подробнее эти условия будут рассмотрены в следующих параграфах при изучении свойств серы, азота и углерода.

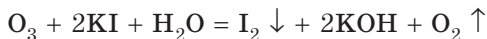


В кислороде сгорают практически все органические вещества. Продуктами полного окисления являются, главным образом, углекислый газ и вода. Например, горение этилового спирта на воздухе выражается уравнением:



Еще более сильным окислителем является озон O_3 , так как он образует при разложении атомарный кислород. Озон может непосредственно взаимодействовать даже с галогенами, окисляя их до высших оксидов.

Качественно и количественно озон определяют при помощи следующей реакции:



Бумага, смоченная растворами KI и крахмала, моментально синеет, если в воздухе содержится озон (крахмал с I_2 образует окрашенное в синий цвет соединение).

Озон ядовит, если его концентрация превышает $1 \cdot 10^{-5}\%$. Он обладает бактерицидным действием, поэтому применяется для обеззараживания воды и дезинфекции воздуха.

Биологическая роль кислорода

Кислород относится к элементам-органогенам, поскольку входит в состав большинства органических веществ, участвующих в процессах обмена веществ в живых организмах.

При участии молекулярного кислорода O_2 совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание.

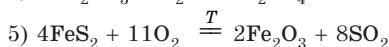
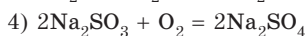
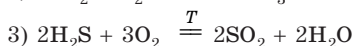
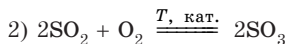
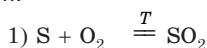
В связанном виде кислород входит в состав различных неорганических молекул и сложных ионов, присут-

ствующих в организме: H_2O , H_2O_2 , CO_2 , H_2CO_3 , OH^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и др.

Кислород используют в лечебных целях в медицине (кислородные подушки, кислородные коктейли и др.).

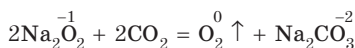
Задание № 1. Напишите 5 уравнений реакций между кислородом и серосодержащими неорганическими веществами.

Ответ:



Задание № 2. В герметически замкнутых помещениях (подводные лодки, космические корабли и др.) для получения кислорода используют пероксид натрия, который способен взаимодействовать с накапливающимися в этих помещениях углекислым газом. Составьте уравнение данной реакции. К какому типу она относится?

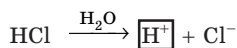
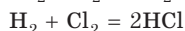
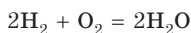
Ответ:



Эта реакция является реакцией самоокисления-самовосстановления. Кислород O^{-1} (из Na_2O_2) диспропорционирует на O^0 и O^{-2} .

Задание № 3. Смесь газообразных H_2 , O_2 , Cl_2 взорвали. После охлаждения пары сконденсировались и образовали жидкость. Какую окраску примет лакмус в этой жидкости? Ответ мотивируйте уравнениями реакций.

Ответ:



При растворении HCl в воде образуется раствор с большой концентрацией H^+ , т. е. кислая среда, в которой лакмус окрашивается в красный цвет.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для окисления 180 г гидроксида железа (II)?
2. Плотность смеси озона с кислородом по водороду равна 18. Найдите объемный состав такой смеси.
3. Определите количество йода, которое образуется при пропускании 240 г озона через водный раствор йодида калия. Какой объем кислорода при этом выделится (н.у.)?
4. Газ, полученный при разложении 425 г нитрата натрия, смешали в замкнутом сосуде с другим газом, образовавшимся при действии избытка водного раствора гидроксида калия на 45 г алюминия. Смесь газов взорвали. Определите массу полученного продукта.
5. Напишите уравнения реакций (если они возможны) между кислородом и следующими веществами: а) литий; б) натрий; в) кальций; г) алюминий; д) железо; е) гидроксид железа (II); ж) гидроксид хрома (II); з) гидроксид марганца (II); и) гидроксид меди (II); к) хлор; л) азот; м) оксид углерода (II).
6. Даны равные массы хлората калия, нитрата натрия и перманганата калия. Каково (с точностью до целых чисел) соотношение объемов кислорода, выделяющегося при термическом разложении этих солей?
7. Какая масса кислорода содержится в 1 м³ воздуха?

2.3.5. Сера и ее важнейшие соединения

Элемент сера ${}_{16}\text{S}$, как и кислород ${}_8\text{O}$, находится в главной подгруппе VI группы ПСЭ. Однако химия серы существенно отличается от химии кислорода. Это обусловлено следующими причинами:

1. Электроотрицательность серы (2,5) значительно ниже электроотрицательности кислорода (3,5), поэтому, в отличие от кислорода, который практически во всех реакциях выступает в роли окислителя, **сера проявляет и окислительные, и восстановительные свойства.**
2. Число электронов на внешнем электронном слое в атомах серы и кислорода одинаково и равно 6. Однако, в отличие от атома кислорода, который для образования связей, как правило, использует только два из этих электронов, атом серы может использовать все 6 электронов, что обусловлено возмож-

ностью перехода атома серы в возбужденные состояния:



Таким образом, в отличие от кислорода, имеющего постоянную валентность II и практически постоянную степень окисления в соединениях -2, **сера — элемент с переменной валентностью** (наиболее характерны II, IV, VI) и с **переменной степенью окисления** (наиболее характерны -2, +4, +6)

Нахождение в природе. Способы получения

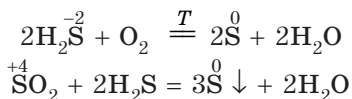
Сера — довольно распространенный элемент; содержание в земной коре около 0,05% по массе, в воде морей и океанов ~0,09%.

Сера встречается в свободном состоянии (самородная сера) и в виде соединений, главным образом, в виде сульфидов и сульфатов, в которых сера имеет наиболее устойчивые степени окисления -2 и +6:

HgS — киноварь,
 ZnS — цинковая обманка,
 CuFeS₂ — халькопирит,
 Na₂SO₄ · 10H₂O — мирабилит,
 CaSO₄ · 2H₂O — гипс и др.

Серу получают из ее самородных месторождений следующим методом: в серосодержащий пласт подают под давлением по трубам водяной пар, сжатым воздухом расплавленную серу поднимают на поверхность.

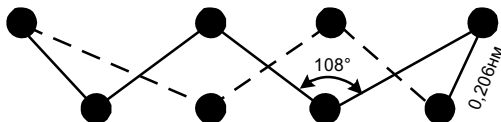
В лабораториях свободную серу можно получать либо окислением сероводорода, либо восстановлением сернистого газа:



Аллотропные модификации серы

В свободном состоянии сера существует в виде большого числа аллотропных модификаций, различающихся между собой составом и строением молекул.

В обычных условиях сера существует в виде ромбической модификации. Ее молекулы содержат по 8 атомов серы*, соединенных одинарными ковалентными связями в замкнутый цикл, имеющий форму короны:



Ромбическая сера — твердое кристаллическое вещество желтого цвета, практически нерастворимое в воде, но хорошо растворимое в сероуглероде CS₂ и ацетоне. T_{пл.} = +112 °С.

Несколько менее устойчива *моноклиническая сера*, также состоящая из восьмиатомных молекул S₈, но имеющая другое строение молекулярной кристаллической решетки.

Малоустойчивая в обычных условиях *пластическая сера* состоит из зигзагообразных цепочек S_∞ (где ∞ достигает нескольких тысяч).

Другие неустойчивые модификации серы состоят из молекул S₂, S₆ и др.

Химические свойства

Сера — **химически активный неметалл**. Она непосредственно соединяется почти со всеми простыми веществами, кроме инертных газов, йода, азота, золота и платиновых металлов.

При взаимодействии с простыми веществами, образованными элементами с меньшей ЭО, сера проявляет **окислительные свойства**: $S^0 + 2e^- \rightarrow S^{-2}$.

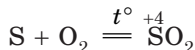
* При написании уравнений реакций с участием свободной серы упрощенно ее молекулы обозначают просто символом S, без указания числа атомов в молекуле.

Примеры реакций:

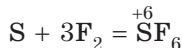


При взаимодействии с простыми веществами, образованными элементами с большей ЭО, сера проявляет **восстановительные свойства**.

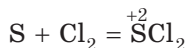
Так, сера горит на воздухе голубоватым пламенем, при этом образуется диоксид серы:



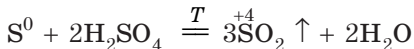
Фтор воспламеняет серу уже при обычной температуре с образованием гексафторида серы:



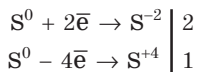
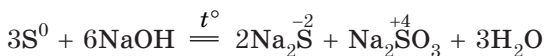
Хлор и бром реагируют с серой при небольшом нагревании с образованием галогенидов, например:



Сера может быть окислена не только простыми веществами, но и некоторыми сложными, например, концентрированными серной и азотной кислотами:



В водных растворах щелочей при нагревании сера подвергается самоокислению — самовосстановлению (диспропорционированию):



Разбавленная HNO_3 , соляная кислота HCl , серная кислота H_2SO_4 на холоду с серой не реагируют.

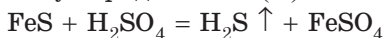
Сероводород. Сероводородная кислота и ее соли

Сероводород H_2S — бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц; токсичен; $T_{\text{кип.}} = -60^\circ\text{C}$. Растворимость в воде невелика (при комнатной температуре в одном объеме H_2O растворяется 2,5 объема H_2S).

В природе H_2S встречается главным образом в месторождениях нефти и природного газа, а также в вулканических газах и водах минеральных источников. Сероводород постоянно образуется в природе при разложении белковых веществ.

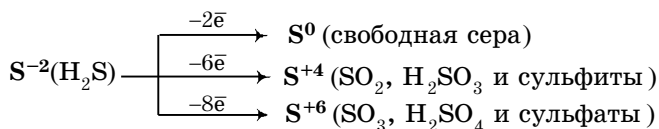
В промышленности H_2S получают как побочный продукт при очистке нефти и природного газа.

В лаборатории H_2S обычно получают действием серной кислоты на сульфид железа (II):



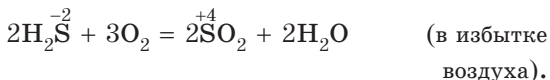
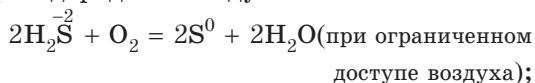
Химические свойства сероводорода определяются, с одной стороны, его **высокой восстановительной способностью**, а с другой стороны, **кислотными свойствами его водных растворов**.

Атом серы в молекуле H_2S находится в низшей степени окисления (-2), поэтому под действием окислителей довольно легко теряет электроны и повышает свою степень окисления:

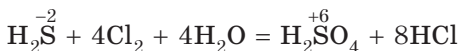
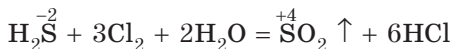
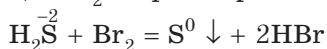


Глубина окисления сероводорода зависит от активности окислителя и условий взаимодействия.

Самым простым примером этого типа реакций является горение сероводорода на воздухе:



При взаимодействии H_2S с галогенами образуются различные продукты окисления сероводорода в зависимости от условий: температуры, концентрации окислителя, концентрации H_2S в растворе. Например:

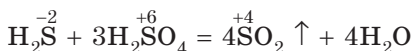
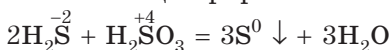


Протекание первой из приведенных реакции легко обнаружить по обесцвечиванию бромной воды, имеющей обычно желто-бурую окраску.

При пропускании H_2S в фиолетовый раствор перманганата калия последний также обесцвечивается:



Сероводород способен восстанавливать серу, входящую в состав сернистой и концентрированной серной кислот:

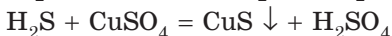
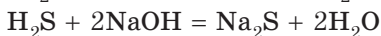
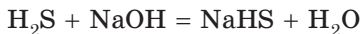
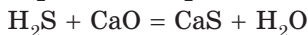
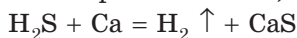


конц.

Подобно галогеноводородам HHal , сероводород при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов водорода:



Однако, как показывают константы диссоциации, **сероводородная кислота, в отличие от галогеноводородных кислот, является слабой кислотой.** Тем не менее она проявляет все общие свойства кислот, реагируя с металлами (довольно активными), с оксидами металлов, с основаниями и некоторыми солями, например:

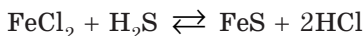
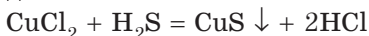


Взаимодействие сероводорода с растворимыми солями имеет важное значение как в лабораторной практике, так и в природных процессах.

В химических лабораториях эти реакции используют для качественного анализа катионов металлов и их разделения. Основано это на **различной растворимости сульфидов металлов в воде и в кислотах**, а также на характерной окраске многих сульфидов. В качестве примера приведем данные о растворимости некоторых сульфидов:

$\text{Na}_2\text{S}, \text{K}_2\text{S}, (\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{FeS}, \text{MnS}, \text{ZnS}$	$\text{CuS}, \text{HgS}, \text{PbS}$
растворяются в воде и в кислотах	не растворяются в воде, но растворяются в кислотах	не растворяются ни в воде, ни в кислотах (кроме азотной)

Например, если в водный раствор смеси двух солей CuCl_2 и FeCl_2 пропустить H_2S , то выпадет в осадок только сульфид меди:



Осадок FeS не выпадает, так как он взаимодействует с образующейся HCl , т. е. вторая реакция является сильно обратимой.

Реакции сероводорода с растворимыми солями металлов широко осуществляются в природе и являются причиной образования залежей сульфидных минералов.

Будучи двухосновной, сероводородная кислота образует *два ряда солей* — *сульфиды и гидросульфиды*. В отличие от большинства сульфидов, гидросульфиды хорошо растворяются в воде.

Сульфиды и, в меньшей степени, гидросульфиды в водных растворах подвергаются гидролизу, так как они образованы слабой кислотой. Например:

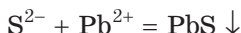


Некоторые сульфиды имеют переменный состав. Например, железо (II) образует несколько сульфидов, из которых наиболее важны FeS (сульфид железа) и FeS_2 (дисульфид железа). Объясняется это тем, что атомы серы в составе сульфидов могут образовывать между собой

ковалентные связи (так называемые «сульфидные мостики»). Графическая формула FeS_2 выглядит следующим образом:



Качественной реакцией на сульфид-ионы является их взаимодействие с катионами Pb^{2+} (например, из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), в результате которого образуется черный осадок PbS :



Оксиды серы

Сера с кислородом образует несколько оксидов, но устойчивыми являются только два: SO_2 — оксид серы (IV) и SO_3 — оксид серы (VI).

SO_2 (сернистый газ, сернистый ангидрид) — бесцветный газ с резким запахом, ядовит. Тяжелее воздуха более чем в два раза. Хорошо растворяется в воде. При комнатной температуре в одном объеме воды растворяется около 40 объемов SO_2 .

SO_3 (серный ангидрид) — бесцветная жидкость, которая при температуре ниже 17°C превращается в белую кристаллическую массу. Очень хорошо поглощает влагу (гигроскопичен). Растворяется в воде с выделением большого количества тепла.

Как оксиды типичного неметалла, они оба имеют **кислотный характер**, более резко выраженный у SO_3 . Но разная степень окисления атома серы в SO_2 и SO_3 обуславливает существенное различие в окислительно-восстановительных свойствах этих соединений.

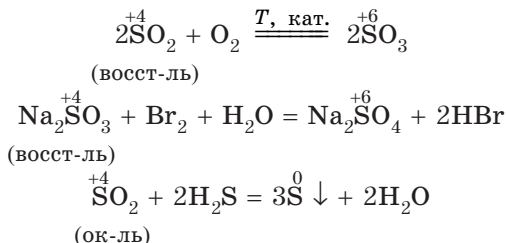
Проявляя свойства кислотных оксидов, SO_2 и SO_3 взаимодействуют с основаниями (щелочами), с основными оксидами, с водой. Следует отметить, что взаимодействие SO_3 с H_2O является необратимой реакцией:



а реакция SO_2 с H_2O сильно обратима: лишь малая часть SO_2 вступает в реакцию с образованием существующей только в растворе слабой *сернистой кислоты*:

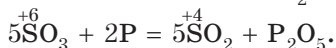


Сернистый газ, сернистая кислота, сульфиты и гидросульфиты проявляют окислительно-восстановительную двойственность, поскольку сера в них имеет промежуточную степень окисления +4; например:



Восстановительные свойства для соединений серы (IV) более характерны, чем окислительные.

Серный ангидрид SO_3 является сильным окислителем, обычно восстанавливается до SO_2 :



Серная кислота

Серная кислота H_2SO_4 — одно из важнейших соединений серы. Это очень прочное соединение, не разлагающееся даже при сильном нагревании.

Безводная H_2SO_4 представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без запаха, при температуре $\sim 10^\circ\text{C}$ переходящую в твердое состояние. $T_{\text{кип.}} = 280^\circ\text{C}$. Плотность ее почти в два раза превышает плотность воды.

Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. При растворении концентрированной серной кислоты в воде выделяется большое количество тепла, поэтому ее надо постепенно и осторожно приливать в воду (а не наоборот!) и перемешивать раствор. Серная кислота разъедает кожу, бумагу, ткань.

Раствор серной кислоты с содержанием H_2SO_4 менее 70% обычно называют **разбавленной серной кислотой**, а более 70% — **концентрированной серной кислотой**.

Серная кислота является сильной двухосновной кислотой и проявляет все химические свойства этого класса соединений. Наряду с этим есть очень характерная особенность, отличающая ее от большинства других кислот. Это поведение H_2SO_4 в окислительно-восстановительных процессах.

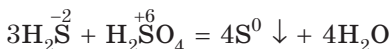
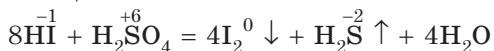
Анион SO_4^{2-} , содержащий серу в высшей степени окисления S^{+6} , проявляет сильные окислительные свойства **только в концентрированной серной кислоте**. В разбавленной H_2SO_4 анион свою окислительную способность утрачивает.

Поэтому **при взаимодействии серной кислоты с веществами-восстановителями характер продуктов реакции зависит от концентрации кислоты**.

В разбавленной H_2SO_4 окислителями являются содержащиеся в ней ионы водорода H^+ , поэтому она взаимодействует только с теми металлами, которые в ряду напряжений находятся до водорода; при этом выделяется водород.

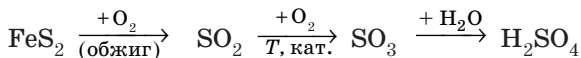
В концентрированной H_2SO_4 окислителями являются сульфат-ионы SO_4^{2-} . Их окислительная способность выше, чем у ионов H^+ , поэтому концентрированная H_2SO_4 может окислять практически все металлы (кроме Au и Pt), а также некоторые неметаллы и сложные вещества. Реакции концентрированной H_2SO_4 с металлами и неметаллами были рассмотрены в параграфе 2.1.3.

Примерами реакций концентрированной H_2SO_4 со сложными веществами-восстановителями являются:



Как видно из этих уравнений, в зависимости от активности восстановителя концентрированная H_2SO_4 может восстанавливаться либо до H_2S , либо до SO_2 , либо до свободной серы.

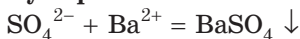
В промышленности серную кислоту получают из железного колчедана (пирита) FeS_2 . Общую схему производства H_2SO_4 можно представить следующим образом:



Практически образующийся SO_3 растворяют не в воде, а в ранее полученной концентрированной H_2SO_4 . Раствор SO_3 в H_2SO_4 называется **олеумом**. При разбавлении олеума водой получают серную кислоту той или иной концентрации.

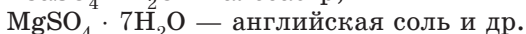
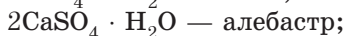
Соли серной кислоты

Серная кислота образует **кислые соли (гидросульфаты)** и **средние соли (сульфаты)**. Наибольшее практическое значение имеют средние соли. Большинство сульфатов растворимо в воде. Мало растворим в воде сульфат кальция CaSO_4 , еще менее — сульфат свинца (II) PbSO_4 и практически нерастворим сульфат бария BaSO_4 . Последняя соль нерастворима также в кислотах, поэтому образование белого осадка сульфата бария при взаимодействии катионов бария (например из BaCl_2) с серной кислотой и ее растворимыми солями является **качественной реакцией на сульфат-ион**:



Сульфат-ионы в сульфатах, как и в разбавленной H_2SO_4 , окислительных свойств не проявляют.

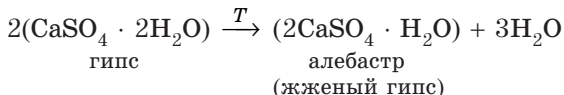
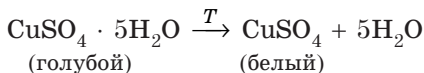
Для сульфатов характерно образование кристаллогидратов:



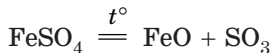
Некоторые кристаллогидраты сульфатов называют **купоросами**:



При нагревании кристаллогидраты полностью или частично теряют кристаллизационную воду; например:



Безводные сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются даже при сильном нагревании. Сульфаты тяжелых металлов разлагаются при температуре ниже 1000 °С с образованием соответствующих оксидов, например:



Биологическая роль и применение в медицине серы и ее соединений

Сера является элементом-органогеном. Содержание серы в организме человека составляет около 0,2% по массе.

Важнейшими серусодержащими органическими соединениями организма являются аминокислоты цистеин, метионин, цистин, а также белки, в состав которых входят эти аминокислоты. Атомы серы содержат также молекулы витамина B₁, гормона инсулина и других биологически важных веществ. В жидкостях организма содержатся серусодержащие ионы HS⁻, SO₄²⁻ и др.

Простое вещество сера используется в медицине для приготовления серных мазей, применяемых при лечении кожных заболеваний.

Воды минеральных источников, содержащие значительные концентрации сероводорода H₂S, — эффективное средство для лечения ревматизма, болезней суставов (сероводородные ванны), гастрита, колита (питье минеральной воды).

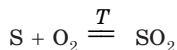
О применении солей серной кислоты (глауберовой соли Na₂SO₄·10H₂O, английской соли MgSO₄·7H₂O, гипса CaSO₄·2H₂O) см. в параграфах 2.2.2 и 2.2.3.

Препараты, содержащие сульфат железа (II) FeSO₄, используют при лечении малокровия (железодефицитной анемии).

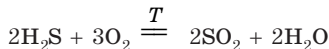
Сульфат бария BaSO₄ — соль, нерастворимая не только в воде, но и в соляной кислоте, содержащейся в желудке человека, — используется для рентгеновской диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта. Заполняя пищевод, желудок и кишечник, «баритовая каша» (смесь BaSO₄ с водой), непрозрачная для рентгеновских лучей, проявляет контуры органов пищеварения, что позволяет ставить диагноз их заболеваний.

Задание № 1. Предложите не менее пяти способов получения сернистого газа.

Ответ: Сернистый газ SO₂ — основной продукт сгорания серы:



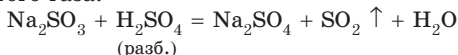
Он образуется также при сгорании сероводорода в избытке кислорода:



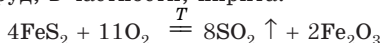
Сернистый газ является продуктом восстановления концентрированной серной кислоты малоактивными металлами; например:



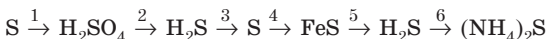
При действии сильных кислот на сульфиты металлов образуется сернистая кислота, которая разлагается с выделением сернистого газа:



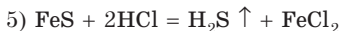
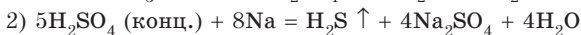
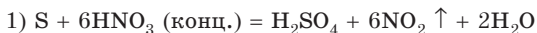
Промышленным способом получения SO_2 является обжиг сульфидных руд, в частности, пирита:



Задание № 2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Ответ:



Вопросы, упражнения и задачи

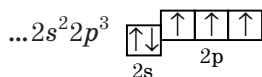
- Допишите пропущенные в схемах формулы веществ и составьте уравнения реакций:
 - $\text{S} + \dots \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \dots + \dots$
 - $\text{H}_2\text{S} + \dots \longrightarrow \text{S} + \dots$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} + \dots \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \dots + \dots$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} + \dots \longrightarrow \text{SO}_2 + \dots + \dots$
- Даны сульфид калия, сульфит калия, сульфат калия, сульфат цинка. Какие из этих солей гидролизуются? Напишите для них уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде.
- Через 100 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия пропустили 448 мл сернистого газа (н. у.). Какая соль образовалась? Чему равна ее масса?

4. При обжиге 48 г сульфида двухвалентного металла выделился газ, который может обесцветить раствор, содержащий 80 г брома. Определите, сульфид какого металла подвергнут обжигу.
5. При сжигании 1,7 г неизвестного газообразного вещества в избытке кислорода образовалось 3,2 г оксида серы (IV) и 0,9 г воды. Установите формулу вещества, если известно, что оно легче аргона. Какой минимальный объем (н. у.) этого вещества необходим для обесцвечивания 6,32 г перманганата калия в растворе серной кислоты?
6. Газ, выделившийся при действии серной кислоты на твердый гидросульфит натрия, обесцвечивает 1 л раствора перманганата калия. Если к полученному раствору добавить избыток хлорида бария, выпадает 46,6 г осадка. Определите массу израсходованного гидросульфита натрия и молярную концентрацию раствора перманганата калия.
7. Какой газ соответствует следующим характеристикам: а) негорюч; б) реагирует со щелочами, образуя кислые и средние соли; в) обесцвечивает бромную воду. Ответ аргументируйте, приведя уравнения реакций.

2.3.6. Азот и его важнейшие соединения

Азот — наиболее типичный неметалл главной подгруппы V группы, электроотрицательность которого равна 3,0 (совпадает с электроотрицательностью хлора).

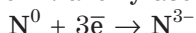
Валентные электроны в атоме азота находятся на втором энергетическом уровне:



При образовании ковалентных соединений атом азота может использовать три неспаренных электрона для образования трех ковалентных связей по обменному механизму и неподеленную пару электронов для образования одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Переходить в возбужденное состояние атом азота не может (отсутствуют свободные орбитали на валентном энергетическом уровне). Таким образом, максимальная валентность азота в ковалентных соединениях равна IV.

Ионные соединения азот образует только с наиболее типичными металлами. В состав этих соединений вхо-

дит нитрид-ион, образующийся в результате присоединения трех электронов к атому азота:



Степень окисления -3 азот имеет также в ковалентных соединениях с водородом и другими менее электроотрицательными элементами. Другие отрицательные степени окисления для азота малохарактерны.

В соединениях с более электроотрицательными элементами азот проявляет положительные степени окисления $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$.

Важнейшие азотсодержащие неорганические соединения с различными степенями окисления представлены в следующей таблице:

N^{-3}	N^0	N^{+1}	N^{+2}	N^{+3}	N^{+4}	N^{+5}
Me_xN_y нитриды металлов	N_2 свободный, молекулярный азот	N_2O оксид азота (I)	NO оксид азота (II)	N_2O_3 оксид азота (III) (кислотный оксид)	NO_2 оксид азота (IV) (смешанный кислотный оксид; $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$)	N_2O_5 оксид азота (V) (кислотный оксид)
NH_3 аммиак		несолеобразующие оксиды		HNO_2 азотистая кислота		HNO_3 азотная кислота
$(\text{NH}_4)_x\text{Ac}$ соли аммония				$\text{Me}(\text{NO}_2)_x$ нитриты		$\text{Me}(\text{NO}_3)_x$ нитраты

Физические свойства

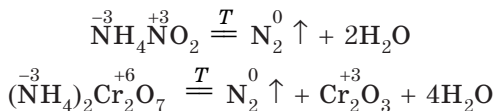
Азот образует одно простое вещество N_2 , которое при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха; немного легче воздуха; плохо растворяется в воде. Температура кипения жидкого азота несколько ниже, чем у кислорода (-196°C).

Нахождение в природе. Способы получения

Наибольшая часть азота находится в свободном состоянии, т. е. в виде молекул N_2 , в атмосфере (около 78% по объему). В связанном состоянии (в виде соединений) азот встречается в земной коре, в водах рек, морей и океанов. Важнейшими азотсодержащими минералами являются натриевая (чилийская) селитра NaNO_3 и калиевая (индийская) селитра KNO_3 .

В промышленности азот получают путем фракционной перегонки жидкого воздуха, основанной на том, что температура кипения азота ниже, чем кислорода.

Лабораторным способом получения азота является внутримолекулярное окислительно-восстановительное разложение нитрита аммония или дихромата аммония при нагревании:

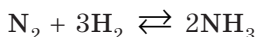


Химические свойства

Большая прочность тройной связи между атомами в молекуле N_2 — причина исключительно малой реакционной способности свободного азота. Поэтому большинство реакций протекает при высокой температуре, а некоторые — только при участии катализаторов.

Азот непосредственно не соединяется с галогенами, с серой.

С водородом азот реагирует как **окислитель** лишь при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора; в результате этой обратимой реакции образуется *аммиак*:



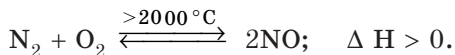
Окислительные свойства азота проявляются также в реакциях с различными металлами:



(Это одна из немногих реакций, в которые азот вступает при обычной температуре.)



Как **восстановитель** азот взаимодействует с кислородом, однако эта реакция протекает только выше 2000°C и является сильно обратимой и эндотермической:



Азот, в отличие от кислорода, не поддерживает горения. Если тлеющую лучину внести в кислород, она ярко вспыхивает, а в атмосфере азота — гаснет.

Аммиак. Соли аммония

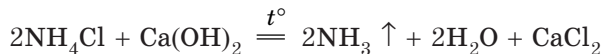
Аммиак NH_3 — одно из важнейших соединений азота, имеющих большое практическое значение.

При обычных условиях NH_3 — бесцветный газ с резким характерным запахом; легче воздуха. Хорошо растворяется в воде: в 1 л H_2O при 20 °С растворяется около 650 NH_3 .

Раствор аммиака в воде называется *аммиачной водой*, или *нашатырным спиртом*.

Аммиак очень легко сжигается (температура кипения –33 °С); жидкий аммиак — хороший полярный растворитель, например, в нем растворяются щелочные и щелочноземельные металлы.

В лаборатории аммиак получают при взаимодействии хлорида аммония NH_4Cl с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Аммиак образуется также в результате необратимого гидролиза нитридов металлов; например:

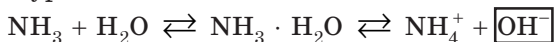


В промышленности аммиак получают синтезом из азота и водорода (см. выше).

Атом азота в молекуле NH_3 на внешнем электронном слое имеет неиспользованную неподеленную пару электронов, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи. В частности, такая связь возникает между молекулой аммиака и ионом водорода, что является причиной проявления аммиаком **основных свойств**, которые проявляются при взаимодействии аммиака с водой и с кислотами.

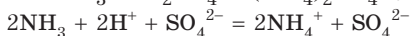
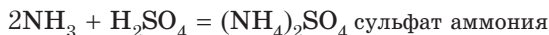
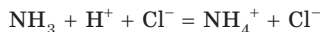
При растворении аммиака в воде некоторая часть молекул NH_3 обратимо гидратируется с образованием гидратов состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Иногда эти гидраты выражают формулой NH_4OH и называют *гидроксидом аммония*, однако таких молекул в растворе не существует. В гидратах $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит обратимый отрыв ионов H^+ от молекул воды молекулами аммиака, в результате в растворе оказываются ионы аммония NH_4^+ и гидроксид-

ионы OH^- . Все описанные процессы можно выразить следующим уравнением:



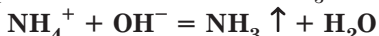
Таким образом, раствор NH_3 в воде содержит избыточное количество ионов OH^- , т. е. представляет собой **щелочную среду**.

Необратимо протекают реакции аммиака с кислотами, в результате образуются соли аммония; например:



Все соли аммония хорошо растворимы в воде.

При взаимодействии растворов солей аммония с растворами щелочей выделяется аммиак:

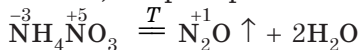


Это **качественная реакция на катион аммония**; выделяющийся аммиак можно определить по запаху или по посинению влажной лакмусовой бумаги.

Соли аммония достаточно легко разлагаются при нагревании. Некоторые из этих реакций не являются окислительно-восстановительными:



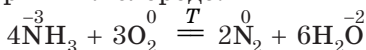
Если соль аммония содержит анион-окислитель, то при разложении происходит внутримолекулярное окисление-восстановление; например:



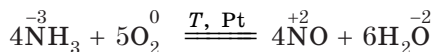
(Другие примеры — см. лабораторные способы получения азота.)

Очевидно, что ион аммония, содержащий азот в низкой степени окисления, проявляет в этих реакциях восстановительные свойства. Такую же степень окисления имеет азот и в аммиаке, поэтому для него также характерны свойства **восстановителя**.

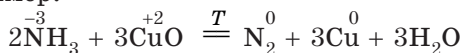
Аммиак горит в кислороде:



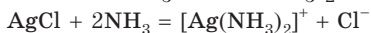
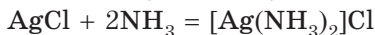
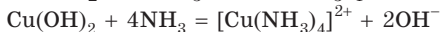
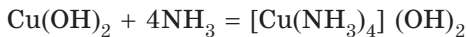
В присутствии катализатора аммиак окисляется кислородом до оксида азота (II):



Восстановительная способность аммиака используется для восстановления некоторых металлов из их оксидов; например:



Еще одним важным свойством аммиака является способность образовывать комплексные соединения — *аммиакаты*, в которых молекулы аммиака выступают в роли лигандов (доноров электронных пар). Образованием растворимых аммиакатов объясняется, в частности, растворение в аммиаке некоторых нерастворимых в воде оснований и солей; например:

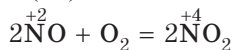


Оксиды азота. Азотная кислота

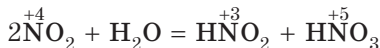
При описании свойств азота отмечалось, что при непосредственном взаимодействии азота с кислородом образуется только оксид азота (II) NO. Однако существуют оксиды азота со всеми возможными степенями окисления (от +1 до +5).

Два оксида азота — оксид азота (I) N₂O и оксид азота (II) NO — являются **несолеобразующими оксидами**.

Оксид азота (II) образуется при каталитическом окислении аммиака (см. выше). На воздухе он легко окисляется до оксида азота (IV):

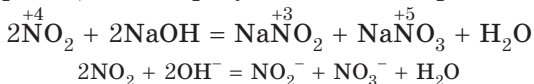


Оксид азота (IV) — ядовитый газ бурого цвета с характерным запахом. Хорошо растворяется в воде с образованием смеси кислот:

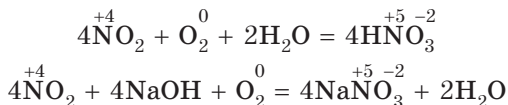


азотистая азотная
кислота кислота

Эта реакция свидетельствует о том, что NO_2 является **смешанным кислотным оксидом**. При его взаимодействии с раствором щелочи образуется смесь нитрита и нитрата:



Если реакции NO_2 с водой и раствором щелочи проводить в присутствии кислорода, то образуется соответственно только азотная кислота и только нитрат:

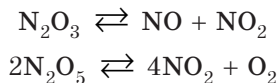


Ниже 22°C молекулы оксида азота (IV) димеризуются (т. е. соединяются попарно) и образуют бесцветную жидкость состава N_2O_4 :

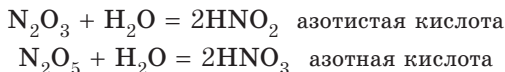


И NO_2 , и N_2O_4 — сильные окислители (в этом качестве они, например, входят в состав ракетного топлива).

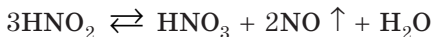
Оксиды азота (III) N_2O_3 и азота (V) N_2O_5 — неустойчивые соединения, легко разлагаются:



Они относятся к типу кислотных оксидов; при растворении в воде образуют кислоты:



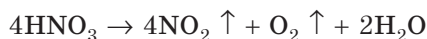
Азотистая кислота — слабая кислота, существует только в разбавленных водных растворах, при концентрировании которых разлагается:



Большого практического значения HNO_2 не имеет.

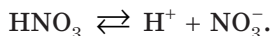
Азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость, имеет резкий запах, легко испаряется, кипит при температуре 83°C . При попадании на кожу азотная кислота может вызвать сильные ожоги (на коже образуется характерное желтое пятно, его сразу же следует промыть большим количеством воды, а затем нейтрализовать содой NaHCO_3). С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях.

Обычно применяемая в лаборатории концентрированная азотная кислота содержит 63% HNO_3 и имеет плотность 1,4 г/см³. При хранении довольно легко, особенно на свету, разлагается по уравнению:



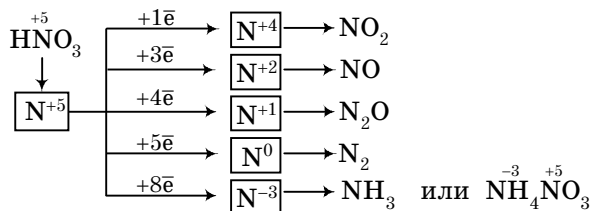
Выделяющийся NO_2 окрашивает кислоту в бурый цвет.

Азотная кислота — одна из наиболее сильных кислот. В водных растворах она полностью диссоциирована на ионы:

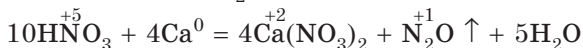


Как все кислоты, она реагирует с оксидами металлов, с основаниями и амфотерными гидроксидами, с солями слабых кислот.

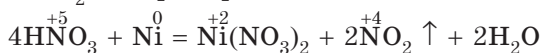
Азотная кислота является одним из сильнейших окислителей. Ее окислительно-восстановительные свойства обусловлены присутствием в молекуле HNO_3 атома азота в высшей степени окисления N^{+5} в составе кислотного остатка NO_3^- . Окислительные свойства кислотного остатка NO_3^- значительно сильнее, чем ионов водорода H^+ , поэтому азотная кислота взаимодействует практически со всеми металлами, кроме золота Au и платины Pt , находящимися в конце ряда напряжений. Так как окислителем в HNO_3 являются ионы NO_3^- , а не ионы H^+ , то при взаимодействии HNO_3 с металлами практически никогда не выделяется водород. Нитрат-ионы NO_3^- при взаимодействии HNO_3 с металлами восстанавливаются тем полнее, чем более разбавлена кислота и чем более активен металл. На следующей схеме показано, какие продукты могут образоваться при восстановлении HNO_3 :



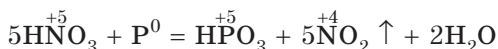
Концентрированная HNO_3 при взаимодействии с наиболее активными металлами (до Al в ряду напряжений) восстанавливается до N_2O . Например:



Концентрированная HNO_3 при взаимодействии с менее активными металлами (Ni, Cu, Ag, Hg) восстанавливается до NO_2 . Например:

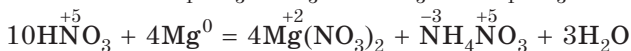


Аналогично концентрированная азотная кислота реагирует с некоторыми неметаллами. Неметалл при этом окисляется до оксокислоты. Например:

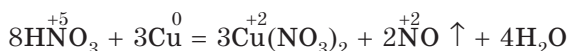


Следует отметить, что концентрированная HNO_3 пассивирует такие металлы, как Fe, Al, Cr.

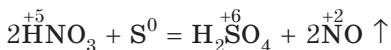
Разбавленная HNO_3 реагирует с наиболее активными металлами (до Al) с образованием аммиака NH_3 или нитрата аммония NH_4NO_3 ($\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$):



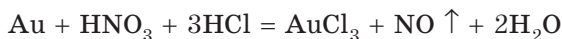
При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с менее активными металлами образуется оксид азота (II) NO:



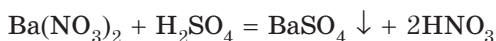
Таким же образом разбавленная HNO_3 взаимодействует с некоторыми неметаллами:



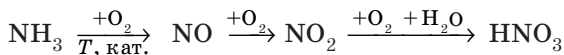
Смесь концентрированных азотной и соляной кислот (соотношение по объему 1 : 3) называется «царской водкой»; она растворяет даже благородные металлы (Au, Pt и др.); например:



В лаборатории азотную кислоту получают при взаимодействии безводных нитратов с концентрированной серной кислотой:



В промышленности получение азотной кислоты идет в три стадии; исходным сырьем является аммиак:



(Соответствующие уравнения реакций см. выше.)

Соли азотной кислоты

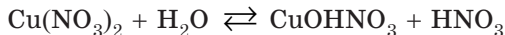
Соли азотной кислоты называются *нитратами*. Нитраты калия, натрия, аммония и кальция называются *селитрами*: NaNO_3 — натриевая селитра, NH_4NO_3 — аммиачная селитра и т. д.

Селитры применяются как минеральные азотные удобрения, так как азот является одним из основных элементов питания растений.

Большие концентрации нитратов в овощах и фруктах вредны для здоровья человека, поскольку нитраты токсичны. Поэтому следует строго соблюдать агротехнические рекомендации при внесении в почву азотных удобрений.

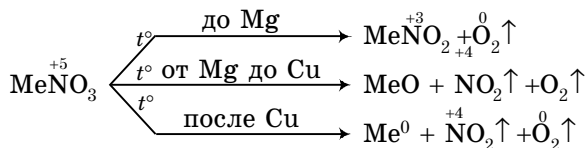
Все соли азотной кислоты хорошо растворимы в воде.

Нитраты, образованные слабыми основаниями (NH_4NO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и др.), гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют кислый характер среды:

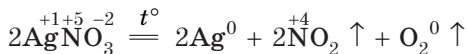
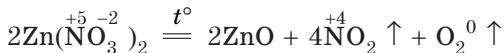
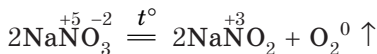


В водных растворах нитраты, в противоположность HNO_3 , почти не проявляют окислительной активности. Однако расплавы нитратов щелочных металлов и аммония являются сильными окислителями, поскольку разлагаются с выделением активного кислорода. Нагревание селитр с восстановителями (C, Al, S) приводит к взрыву. На этом основано действие пороховой смеси.

При нагревании все нитраты разлагаются с выделением кислорода, характер других продуктов разложения зависит от положения металла в ряду напряжений:



Примеры:



Биологическая роль азота и его соединений, применение в медицине

Азот — один из элементов-органогенов. Содержание азота в организме человека около 3% по массе. Он входит в состав таких биологически важных веществ, как аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, витамины, гормоны.

Среди неорганических соединений азота, участвующих в обмене веществ, в первую очередь, следует указать аммиак NH_3 , ионы аммония NH_4^+ , нитрат-ионы NO_3^- .

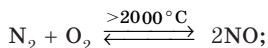
В медицинской практике используют ряд соединений азота:

- а) 10% -ный водный раствор аммиака (нашатырный спирт) является средством скорой помощи при выводе человека из обморочного состояния;
- б) оксид азота (I) N_2O («веселящий газ») в смеси с кислородом является средством для наркоза;
- в) нитрит натрия NaNO_2 является сосудорасширяющим средством;
- г) нитрат серебра AgNO_3 (ляпис) используется как вяжущее бактерицидное средство;
- д) многие лекарственные препараты являются азотсодержащими органическими соединениями, при синтезе которых используется азотная кислота.

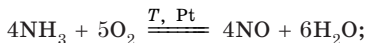
Задание № 1. Предложите по три способа получения оксида азота (II) и оксида азота (IV).

Ответ: Оксид азота (II) NO образуется в результате:

- 1) взаимодействия азота с кислородом при высокой температуре:



2) каталитического окисления аммиака:

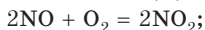


3) взаимодействия малоактивных металлов с разбавленной азотной кислотой:

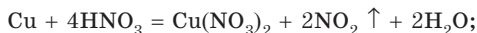


Оксид азота (IV) NO_2 образуется в результате:

1) взаимодействия оксида азота (II) с кислородом:



2) взаимодействия малоактивных металлов с концентрированной азотной кислотой:



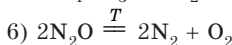
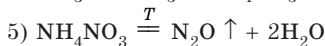
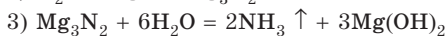
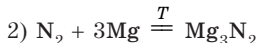
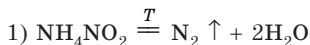
3) термического разложения нитратов малоактивных металлов:



Задание № 2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

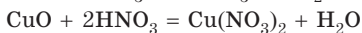
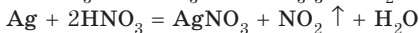
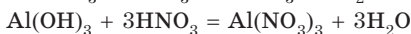


Ответ:



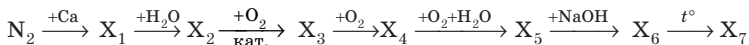
Задание № 3. С какими из следующих веществ взаимодействует при обычных условиях концентрированная азотная кислота: NaHCO_3 , Au , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , Ag , CuO , Fe , S ? Напишите уравнения реакций.

Ответ: Концентрированная HNO_3 взаимодействует с NaHCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ag , CuO , S .



Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



2. Напишите 5 уравнений реакций термического разложения солей аммония, 3 из которых являются окислительно-восстановительными.
3. В вашем распоряжении имеются воздух, вода и все необходимые катализаторы и лабораторное оборудование. Не используя никаких других химических веществ, получите нитрат аммония.
4. Через 300 г 5,6%-ного раствора KOH пропустили 5,6 л (н. у.) оксида азота (IV). Какова массовая доля каждой из образующихся солей в полученном растворе?
5. Смесь нитратов двух одновалентных металлов прокалили. Суммарный объем выделившихся при этом газов оказался равным 8,96 л. При обработке твердого остатка водой часть его растворилась. Нерастворимое в воде вещество обработали концентрированной азотной кислотой. Объем выделившегося газа бурого цвета — 4,48 л (н. у.). Нитраты каких металлов были взяты, если масса одного из нитратов 34,0 г, а второго — 20,2 г? Напишите уравнения всех описанных реакций.
6. Раствор, содержащий 50 г нитрата двухвалентного металла, подвергли электролизу с инертными электродами. При этом на аноде выделилось 2,24 л кислорода (н. у.), а на катоде осадился металл, который не вытесняет водород из кислот, но может вытеснить ртуть из водных растворов ее солей. Масса раствора после электролиза составила 184 г. Установите формулу нитрата и его массовую долю в растворе до и после электролиза.
7. Даны HNO_3 (конц.); Na_2CO_3 ; CuS ; Ag ; P . Напишите уравнения четырех реакций, которые могут протекать при попарном взаимодействии этих веществ.

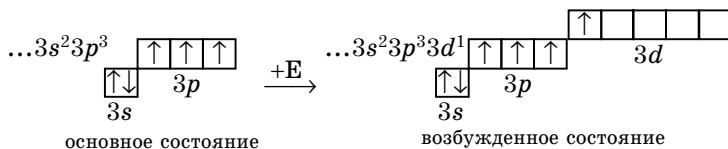
2.3.7. Фосфор и его важнейшие соединения

Элемент фосфор P, как и азот N, находится в главной подгруппе V группы ПСЭ, поэтому атомы этих элементов имеют одинаковое число валентных электронов, равное пяти. Однако как элемент 3-го периода он существенно отличается от азота — элемента 2-го периода.

Атом фосфора имеет больший радиус, чем атом азота. Этим объясняется значительно меньшее значение

электроотрицательности фосфора (2,1). Поэтому для **фосфора более характерны восстановительные свойства.**

В отличие от атома азота, атом фосфора может переходить в возбужденное состояние:



Этим состояниям соответствуют **наиболее характерные валентности фосфора: III — в основном и V — в возбужденном состоянии.**

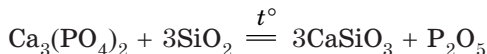
Наиболее устойчивой степенью окисления фосфора в его соединениях является +5. Все соединения, содержащие фосфор в степенях окисления меньше +5 (наиболее характерные среди них +3 и -3), менее стабильны и проявляют восстановительные свойства.

Нахождение в природе. Способы получения

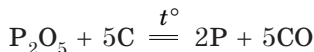
Содержание фосфора в земной коре около 0,1% по массе; встречается только в виде соединений, все они представляют собой фосфаты. Среди них важнейшими являются фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, представляющие собой смешанные соли, в состав которых входят фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaF_2 или CaCl_2 .

Фосфор получают восстановлением фосфата кальция коксом в присутствии SiO_2 в электропечах при 1300—1500 °С.

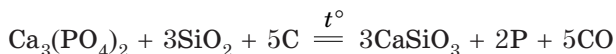
При прокаливании этой смеси сначала происходит вытеснение оксида фосфора (V) из фосфата оксидом кремния (IV):



Углерод (уголь) восстанавливает оксид фосфора (V) до свободного фосфора:



Суммарное уравнение процесса получения фосфора можно записать так:



Физические свойства

Простое вещество фосфор может существовать в виде нескольких аллотропных модификаций. Все они представляют собой твердые вещества кристаллического или аморфного строения. Наиболее известными и устойчивыми модификациями фосфора являются белый, красный и черный фосфор.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся четырехатомные тетраэдрические молекулы P_4 . На воздухе белый фосфор быстро окисляется и при этом светится в темноте («фосфор» в переводе с греческого означает «светоносный»). В воде белый фосфор нерастворим (его хранят под слоем воды для защиты от окисления), хорошо растворяется в сероуглероде. Является сильным ядом, даже в малых дозах (десятые доли грамма) действует смертельно.

При нагревании без доступа воздуха до $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ белый фосфор превращается в красный.

Красный фосфор представляет собой неорганический полимер, в котором большое число атомов фосфора связаны друг с другом в цепи, кольца и т. д. По свойствам резко отличается от белого фосфора: не светится в темноте, не растворяется в сероуглероде, не ядовит.

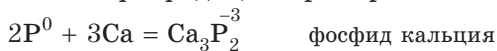
При нагревании до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ под очень высоким давлением и белый, и красный фосфор превращаются в черный фосфор.

Черный фосфор по внешнему виду похож на графит, является полупроводником. По своей структуре черный фосфор, как и красный, является неорганическим полимером.

Химические свойства

Наиболее химически активным является белый фосфор (в уравнениях реакций с участием белого фосфора его формулу для простоты записывают как P , а не P_4 , тем более, что аналогичные реакции возможны и с участием красного фосфора, молекулярный состав которого неопределен). Фосфор непосредственно соединяется со многими простыми и сложными веществами. В химических реакциях фосфор, как и азот, может быть и окислителем, и восстановителем.

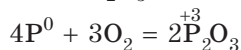
Как **окислитель** фосфор взаимодействует со многими металлами с образованием фосфидов, например:



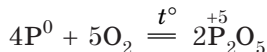
Обратите внимание, что непосредственно с **водородом** фосфор практически не соединяется (отличие от азота!).

Как **восстановитель** фосфор взаимодействует с кислородом, галогенами, серой (т. е. с более электроотрицательными неметаллами). При этом в зависимости от условий проведения реакций могут образовываться как соединения фосфора (III), так и соединения фосфора (V).

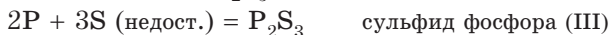
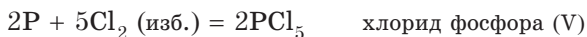
При медленном окислении или при недостатке кислорода фосфор окисляется до оксида фосфора (III), или фосфористого ангидрида P_2O_3 :



При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) образуется оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 :



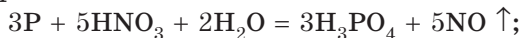
В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии фосфора с галогенами и серой образуются соответственно галогениды и сульфиды трех- и пятивалентного фосфора; например:



Следует отметить, что с йодом фосфор образует только соединение PI_3 .

Роль восстановителя фосфор играет и в реакциях с кислотами-окислителями:

— с разбавленной азотной кислотой:



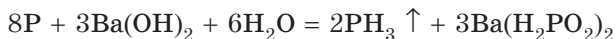
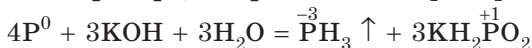
— с концентрированной азотной кислотой:



— с концентрированной серной кислотой:



С другими кислотами фосфор не взаимодействует. При нагревании с водными растворами щелочей фосфор подвергается **диспропорционированию**, например:



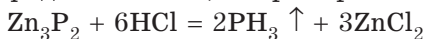
Кроме фосфина PH_3 в результате этих реакций образуются соли *фосфорноватистой* кислоты H_3PO_2 — гипофосфиты, в которых фосфор имеет нехарактерную степень окисления +1.

Фосфин

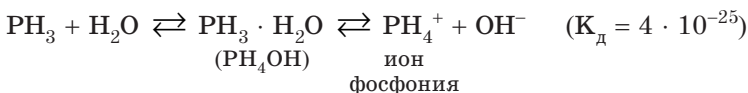
Наиболее известным водородным соединением фосфора является фосфин PH_3 .

Фосфин — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в органических растворителях. В отличие от аммиака малорастворим в воде.

Выше был рассмотрен способ получения фосфина при взаимодействии фосфора с водными растворами щелочей. Другой способ — действие соляной кислоты или воды на фосфиды металлов, например:



Будучи малорастворим в воде, фосфин образует с ней неустойчивый гидрат, который проявляет **очень слабые основные свойства**:

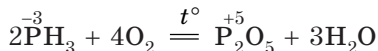


(сравните с константой диссоциации NH_4OH , которая равна $1,8 \cdot 10^{-5}$). Соли фосфония PH_3 образует только с наиболее сильными кислотами:

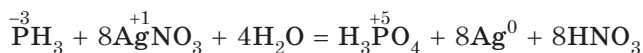


Как и азот в аммиаке NH_3 , фосфор в молекуле фосфина PH_3 имеет низшую степень окисления -3 . Однако для фосфора эта степень окисления менее устойчива, чем для азота, поэтому фосфин проявляет более ярко выра-

женные **восстановительные свойства**, чем аммиак. Так, фосфин при температуре около 150 °С самовоспламеняется на воздухе:



Фосфин восстанавливает соли некоторых малоактивных металлов до свободных металлов, например:

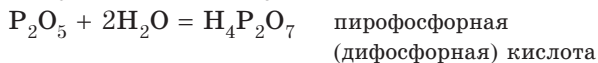


Практического значения фосфин не имеет.

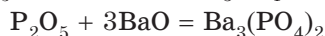
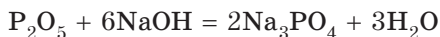
Оксиды и кислоты фосфора

Фосфор образует очень большое число различных оксидов и кислот. Среди них наиболее устойчивыми являются оксид фосфора (V) и соответствующая ему ортофосфорная, или фосфорная, кислота H_3PO_4 .

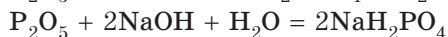
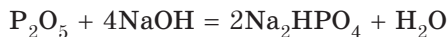
Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5 * — белый порошок, без запаха. По своему характеру является типичным **кислотным оксидом**. При растворении в воде гидратируется с образованием следующих кислот:



Как кислотный оксид P_2O_5 взаимодействует с основаниями и основными оксидами, например:



При взаимодействии P_2O_5 со щелочами в зависимости от соотношения реагентов могут образовываться не только средние, но и кислые соли:

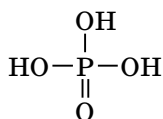


* В узлах молекулярной кристаллической решетки оксида фосфора (V) находятся димерные молекулы состава P_4O_{10} .

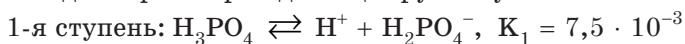
Хотя в P_2O_5 фосфор имеет высшую степень окисления +5, оксид фосфора (V) не проявляет сколько-нибудь выраженных окислительных свойств, так как эта степень окисления для фосфора очень устойчива.

Оксид фосфора (V) является прекрасным водопоглощающим и водоотнимающим средством. На этом основано его использование в эксикаторах (сосудах для высушивания веществ), при проведении реакций дегидратации и т. д.

Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при температуре 42 °С, очень хорошо растворимое в воде. Фосфорная кислота является трехосновной кислотой средней силы. Ее графическая формула:



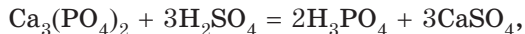
В водных растворах диссоциирует ступенчато:



Константы второй и третьей ступеней диссоциации очень малы, поэтому в растворе фосфорной кислоты преобладают ионы H^+ и $H_2PO_4^-$.

В лаборатории H_3PO_4 получают окислением фосфора разбавленной азотной кислотой (см. свойства фосфора).

В промышленности H_3PO_4 получают **экстракционным методом**, обрабатывая природные фосфаты серной кислотой:



а также **термическим методом**, восстанавливая природные фосфаты до свободного фосфора (см. получение фосфора), который затем сжигают и образующийся при этом P_2O_5 растворяют в воде.

Фосфорная кислота обладает всеми общими свойствами кислот, однако она значительно слабее таких кислородсодержащих кислот, как серная или азотная. В отличие от этих кислот, фосфорная кислота не обладает также сколько-нибудь значительными окислительными свойствами (устойчивость степени окисления +5 у фосфора!).

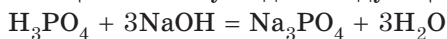
Соли фосфорной кислоты

Как трехосновная кислота H_3PO_4 образует три ряда солей:

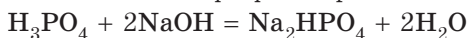
средние (нормальные) соли — **фосфаты**;

кислые соли — **гидрофосфаты и дигидрофосфаты**.

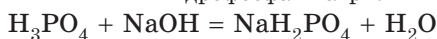
Так, например, при нейтрализации фосфорной кислоты едким натром в зависимости от молярного соотношения кислоты и щелочи могут идти следующие реакции:



фосфат натрия



гидрофосфат натрия



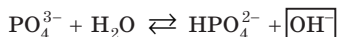
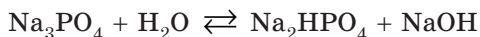
дигидрофосфат натрия

Большинство средних солей — фосфатов — нерастворимо в воде. Исключением являются лишь фосфаты щелочных металлов и аммония. Многие же кислые соли фосфорной кислоты хорошо растворяются в воде, причем наиболее растворимыми являются дигидрофосфаты.

Растворимые в воде соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу, который следует рассмотреть особо, так как водные растворы средних и кислых солей имеют, как это ни удивительно, принципиально разный характер среды. Для иллюстрации приведем значения pH 1%-ных водных растворов различных натриевых солей фосфорной кислоты:

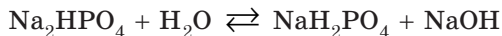
Соль	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4
pH	12,1	8,9	6,4
Характер среды	Сильнощелочная	Слабощелочная	Слабокислая

Рассмотрим сначала **гидролиз средней соли** — фосфата натрия. Первая (основная) ступень гидролиза выражается следующими уравнениями:



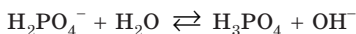
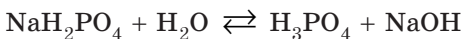
Образующийся при гидролизе ион HPO_4^{2-} практически не диссоциирует на ионы (см. константы диссоциации H_3PO_4), поэтому характер среды определяют ионы OH^- , и среда водных растворов средних фосфатов является **сильнощелочной**.

При гидролизе **гидрофосфатов** на первой ступени образуются дигидрофосфат-ионы, что видно из следующих уравнений:



Образующиеся ионы H_2PO_4^- заметно диссоциируют: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \boxed{\text{H}^+} + \text{HPO}_4^{2-}$. Являющиеся продуктом этой диссоциации ионы водорода частично нейтрализуют ионы OH^- , образующиеся при гидролизе, и поэтому среда гидрофосфатов является **слабощелочной**.

Что касается **дигидрофосфатов**, то в их растворах наряду с гидролизом:



идет процесс диссоциации дигидрофосфат-ионов:

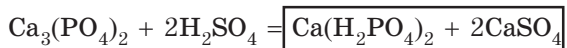


причем второй процесс превалирует, поэтому все ионы OH^- (продукт гидролиза) нейтрализуются ионами H^+ (продукт диссоциации), а избыток последних обуславливает **слабокислый характер среды** растворов дигидрофосфатов.

Фосфорные удобрения

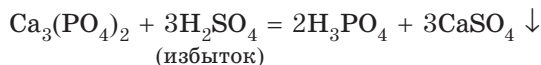
Фосфор, как и азот, является одним из тех элементов, которые необходимы для питания растений. Поэтому наряду с азотными в сельском хозяйстве широко используются фосфорные удобрения. В качестве удобрения можно использовать лишь водорастворимые соединения. В связи с этим основная задача при производстве фосфорных удобрений — превращение нерастворимого фосфата кальция (основа фосфоритов и апатитов) в растворимые кислые фосфаты.

Важнейшее фосфорное минеральное удобрение — **суперфосфат** (или простой суперфосфат), который получают обработкой природных фосфоритов серной кислотой:



Образующаяся смесь содержит дигидрофосфат кальция, который хорошо растворим в воде, и сульфат кальция, являющийся бесполезным «балластом».

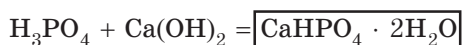
Для получения **двойного суперфосфата** из природного фосфорита выделяют сначала фосфорную кислоту по реакции:



Затем полученной кислотой обрабатывают новую порцию фосфорита:



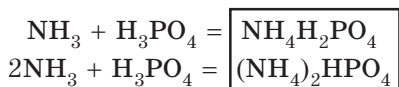
Иногда фосфорную кислоту нейтрализуют гидроксидом кальция, при этом получается так называемый **преципитат**:



CaHPO_4 плохо растворяется в воде, но достаточно хорошо растворим при его внесении в кислые почвы.

В последнее время широкое распространение получили **сложные (смешанные, комплексные, комбинированные) удобрения**, содержащие несколько необходимых растениям элементов.

Важнейшим из них является **аммофос**, который содержит азот и фосфор и образуется при взаимодействии аммиака и фосфорной кислоты:



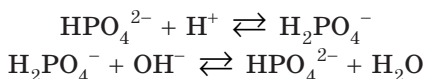
Таким образом, аммофос представляет собой смесь гидро- и дигидрофосфата аммония.

Смесь аммофоса с калийной селитрой KNO_3 называется **аммофоской**. Это удобрение содержит все наиболее необходимые растениям питательные элементы — азот, фосфор и калий.

Биологическая роль фосфора и его соединений, применение в медицине

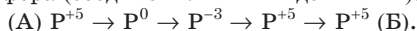
Фосфор — биогенный элемент; содержание в организме человека около 1% по массе. Более 85% фосфора организма содержится в костной ткани в составе фосфата кальция, в зубах — в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (или $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$) и фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Фосфор входит также в состав органических соединений — нуклеиновых кислот (ДНК и РНК), АТФ, сложных эфиров глюкозы и фосфорной кислоты и др. В жидкостях организма присутствует фосфорная кислота и ее кислые соли. Ионы кислых солей HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- играют важную роль в поддержании pH крови организма на постоянном уровне (около 7,4), так как могут связывать ионы H^+ и OH^- :



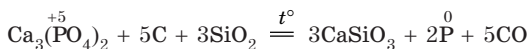
В медицине при мышечной дистрофии, стенокардии и спазмах сосудов используют органические соединения, содержащие остатки фосфорной кислоты — АМФ (аденозинмонофосфат) и АТФ (аденозинтрифосфат).

Задание № 1. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности изменения степени окисления фосфора (соединения А и Б идентичны):

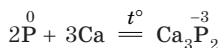


Назовите все соединения фосфора, участвующие в этих превращениях.

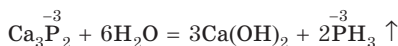
Ответ: Первый переход $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{P}^0$ соответствует реакции получения **свободного фосфора** из **фосфата кальция**:



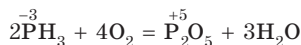
Превращение $\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{-3}$ происходит при восстановлении фосфора активными металлами, например:



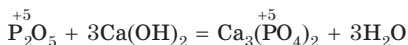
При гидролизе образовавшегося **фосфида кальция** образуется **фосфин**; в ходе этого превращения степень окисления фосфора не изменяется:



Фосфин окисляется кислородом воздуха до **оксида фосфора (V)**:



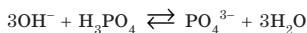
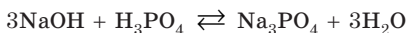
Будучи кислотным оксидом, P_2O_5 взаимодействует с гидроксидом кальция:



Таким образом, получено то же вещество, которое вступало в первую реакцию.

Задание № 2. Какие вещества и в какой последовательности будут образовываться при постепенном приливании к раствору гидроксида натрия раствора фосфорной кислоты? Происходящие реакции выразите молекулярными и ионными уравнениями.

Ответ: Сначала, в условиях избытка щелочи, образуется нормальная соль — фосфат натрия:

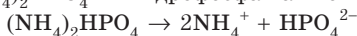


Затем, когда вся щелочь вступит в реакцию, образовавшаяся нормальная соль при добавлении избытка кислоты превратится в кислые соли — гидрофосфат и дигидрофосфат натрия:



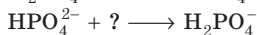
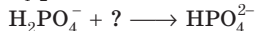
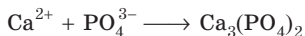
Задание № 3. Соль имеет состав $\text{PN}_2\text{O}_4\text{H}_9$. Напишите ее формулу в привычной форме и назовите соль. На какие ионы диссоциирует эта соль как сильный электролит в водном растворе?

Ответ: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — гидрофосфат аммония

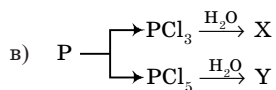
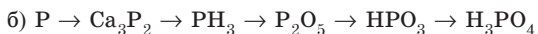
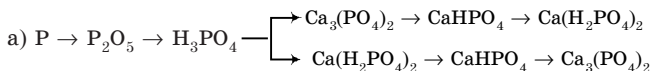


Вопросы, упражнения и задачи

1. При окислении фосфора израсходовано 16 г кислорода. Полученный фосфорный ангидрид растворили в 50 мл 25%-ного раствора едкого натра (плотность 1,28 г/см³). Какая соль при этом образовалась и какова ее массовая доля в растворе?
2. Какова массовая доля фосфорной кислоты в растворе, полученном при растворении в 200 см³ воды продукта полного окисления 1 моль фосфора?
3. Напишите молекулярные уравнения реакций, соответствующих следующим схемам:



4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

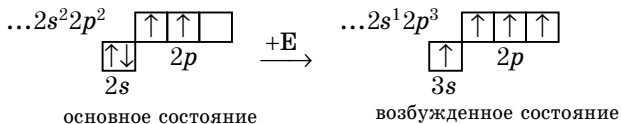


5. 100 г метафосфорной кислоты растворили в 50 мл воды. Какое вещество получилось в растворе и какова его массовая доля?
6. Какую массу фосфорита, содержащего 70% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, нужно взять, чтобы получить из него 500 кг фосфора, если потери фосфора в производстве равны 50%? Какую массу фосфорной кислоты можно получить из этого количества фосфора, считая выход 100%?
7. Какую массу фосфорной кислоты можно получить термическим методом из 100 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, считая выход на каждой стадии процесса полным (100%)? Задачу решить в одно арифметическое действие.
8. 40 г минерала, содержащего 77,5% фосфата кальция, смешали с избытком песка и угля и нагрели без доступа воздуха в электрической печи. Полученное простое вещество растворили в 140 г концентрированной азотной кислоты (массовая доля HNO_3 равна 90%). Сколько граммов NaOH потребуется для полной нейтрализации продукта окисления простого вещества?

2.3.8. Углерод и его важнейшие неорганические соединения

Элемент углерод ${}_6\text{C}$ находится во 2-м периоде, в главной подгруппе IV группы ПСЭ. Валентные электроны атома углерода находятся на втором энергетическом уровне, т. е. близко к ядру. Поэтому углерод характеризуется высокими значениями энергии ионизации и практически не способен образовывать положительно заряженные ионы. С другой стороны, углерод имеет небольшую электроотрицательность (2,5), т. е. и образование отрицательно заряженных ионов для него нехарактерно. Практически во всех соединениях углерод образует **ковалентные связи**. Валентные возможности углерода обус-

ловлены строением внешнего электронного слоя его атома в основном и в возбужденном состояниях:



Находясь в основном состоянии, атом углерода может образовать две ковалентные связи по обменному механизму и одну донорно-акцепторную связь, используя свободную орбиталь (т. е. выступая в роли акцептора электронной пары). Однако в большинстве соединений атомы углерода находятся в возбужденном состоянии и проявляют валентность, равную IV.

Наиболее характерные степени окисления углерода: в соединениях с более электроотрицательными элементами +4 (реже +2); в соединениях с менее электроотрицательными элементами –4.

Прочность простых, двойных и тройных связей атомов углерода между собой (C–C, C=C, C≡C), способность образовывать устойчивые цепи и циклы из атомов углерода обуславливают существование огромного числа углеродсодержащих соединений, изучаемых **органической химией** (см. Часть 3).

Нахождение в природе

Содержание углерода в земной коре 0,48% по массе. Свободный углерод находится в природе в виде **алмаза** и **графита**. Основная масса углерода встречается в виде **природных карбонатов** (известняки и доломиты), **горючих ископаемых** — антрацит (94–97% C), бурые угли (64–80% C), каменные угли (76–95% C), нефть (82–87% C), горючие природные газы (до 99% CH₄) и др.

В атмосфере и гидросфере углерод находится в виде углекислого газа CO₂; в воздухе 0,046% CO₂ по массе, в водах рек, морей и океанов примерно в 60 раз больше. Углерод входит в состав всех растений и животных, являясь главным биогенным элементом.

Физические свойства аллотропных модификаций углерода

Аллотропные модификации углерода — алмаз и графит — резко отличаются по физическим свойствам.

Алмаз — прозрачные кристаллы, очень твердые. Твердость алмаза объясняется строением его кристаллической решетки (рис. 32). Четыре валентных электрона каждого атома углерода в алмазе sp^3 -гибридизованы и образуют прочные ковалентные связи с другими атомами углерода. Кристаллическая решетка алмаза имеет тетраэдрическое строение. Расстояние между всеми атомами углерода одинаковое. Алмаз не проводит электрический ток, так как в его кристаллической решетке отсутствуют свободные электроны.

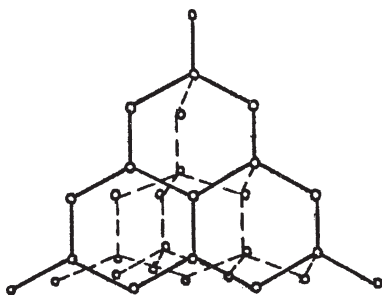


Рис. 32. Строение кристаллической решетки алмаза

Графит — мягкое темно-серое вещество с металлическим блеском. Кристаллическая решетка графита имеет слоистое строение (рис. 33).

Расстояние между слоями в кристалле графита больше расстояния между соседними атомами углерода в одной плоскости в 2,5 раза, поэтому связь между атомами углерода в одном слое гораздо прочнее, чем связь между атомами углерода, находящимися в различных слоях.

Каждый атом углерода в кристаллической решетке графита sp^2 -гибридизован и образует три прочные ковалентные связи с атомами углерода, расположенными в том же слое.

В образовании этих связей участвуют три электрона атома углерода, а четвертый валентный электрон является относительно свободным. Наличие свободных электронов обуславливает электропроводность графита.

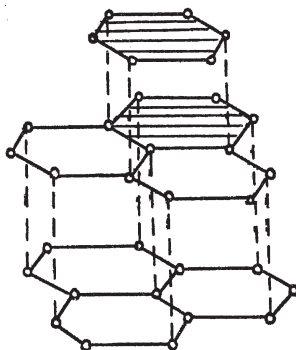


Рис. 33. Строение кристаллической решетки графита

Разупорядоченная структура мелкокристаллического графита лежит в основе строения различных форм *аморфного углерода*, важнейшими из которых являются кокс, бурые и каменные угли, сажа, активированный уголь.

Аллотропная модификация углерода, известная под названием *карбин*, получается искусственным путем и представляет собой цепочечный полимер, имеющий две формы:



Химические свойства

При обычной температуре обе модификации углерода (алмаз и графит) химически инертны. Мелкокристаллические формы графита — кокс, сажа, активированный уголь — более реакционноспособны, но, как правило, после их предварительного нагревания до высокой температуры.

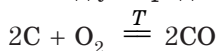
Во многих реакциях углерод проявляет свойства **восстановителя**:

1. Углерод горит на воздухе с выделением большого количества тепла:

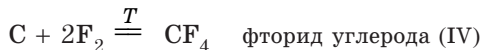


Сжигание угля — один из важнейших источников тепловой энергии.

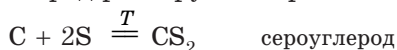
При недостатке кислорода среди продуктов сгорания углерода преобладает оксид углерода (II), или угарный газ:



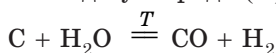
2. Из галогенов углерод наиболее легко взаимодействует с фтором:



3. Раскаленный углерод реагирует с серой:

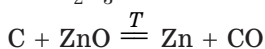
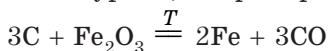


4. При пропускании через раскаленный уголь водяного пара углерод восстанавливает воду до водорода, а сам окисляется до оксида углерода (II):

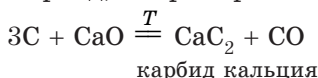


Образующаяся смесь CO и H₂ называется *водяным газом*; он используется как топливо и для синтеза различных органических веществ.

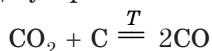
5. При нагревании углерод (обычно в виде кокса) восстанавливает оксиды металлов до металлов, что широко используется в металлургии; например:



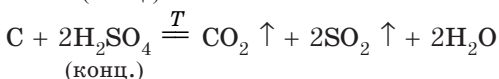
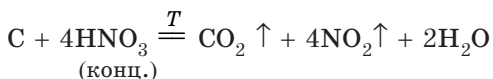
При взаимодействии углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов восстановленный металл, соединяясь с углеродом (который обычно берется в избытке), образует карбид; например:



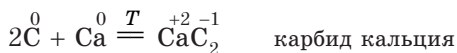
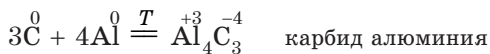
6. При высокой температуре углерод восстанавливает углекислый газ до угарного газа:



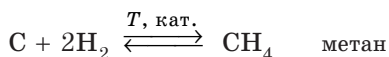
7. Активированный или древесный уголь окисляется кислотами-окислителями:



Окислительные свойства выражены у углерода в значительно меньшей степени. Только в реакциях с активными металлами при высоких температурах углерод выступает в роли окислителя:



Как окислитель углерод взаимодействует также с водородом, однако эта реакция протекает при очень высокой температуре, в присутствии катализатора и является очень обратимой:



Практического значения эта реакция не имеет, поскольку метан CH_4 — это главный компонент природного газа, запасы которого на Земле еще достаточно велики.

Оксиды углерода. Угольная кислота

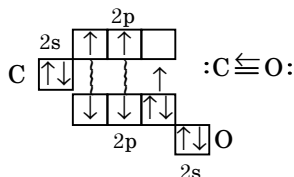
В соединениях с кислородом атомы углерода проявляют, как правило, устойчивую положительную степень окисления +4. Наиболее важными в практическом отношении являются *диоксид углерода* CO_2 и соли несуществующей в свободном состоянии угольной кислоты — *карбонаты*.

Кроме того, есть небольшая группа кислородсодержащих соединений углерода, в которых он имеет степень окисления +2. Это монооксид углерода CO и его производные.

Оксид углерода (II), или монооксид углерода, или угарный газ CO при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха, немного легче воздуха, очень малорастворимый в воде. Конденсируется в жидкость при температуре -192°C .

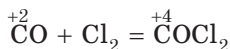
Угарный газ чрезвычайно ядовит. Молекулы CO прочнее связываются с гемоглобином, чем кислород, и поэтому вытесняют его при попадании угарного газа в легкие. В результате в организме развивается острая гипоксия (кислородное голодание).

Молекула СО очень прочная. На разрыв связи между атомами углерода и кислорода энергии требуется больше, чем на разрыв любой другой двухатомной молекулы. Молекула СО образована с помощью двух ковалентных связей и одной донорно-акцепторной связи:

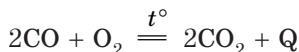


Оксид углерода (II) — **несолеобразующий оксид**; он не взаимодействует при обычных условиях с кислотами и щелочами. Наиболее характерны для СО реакции, в которых он проявляет свойства **восстановителя** ($C^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow C^{+4}$).

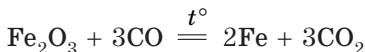
1. Монооксид углерода реагирует с хлором на солнечном свете или в присутствии активированного угля (катализатор), образуя очень ядовитый газ — фосген:



2. СО горит на воздухе голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в высший оксид CO_2 :



3. Многие оксиды металлов восстанавливаются до свободных металлов при нагревании в атмосфере СО:



Монооксид углерода служит исходным сырьем для получения различных веществ, главным образом органических.

Монооксид углерода является одним из самых опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Особенно высока его концентрация на городских транспортных магистралях. Окисление ядовитого СО в CO_2 протекает очень медленно, а накопление его в атмосфере в результате техногенных процессов происходит постоянно.

Распространенной причиной отравления монооксидом углерода является курение. Постоянное вдыхание сигаретного дыма, содержащего СО, вызывает различные сердечно-сосудистые заболевания.

Оксид углерода (IV), или диоксид углерода, или углекислый газ CO_2 представляет собой при обычных условиях газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха в 1,5 раза. При комнатной температуре под давлением около 60 атм диоксид углерода конденсируется в жидкость, которую хранят в стальных баллонах. При быстром испарении жидкого CO_2 поглощается так много теплоты, что он превращается в твердую белую снегообразную массу («сухой лед»).

«Сухой лед» при нормальном давлении возгоняется, т. е. переходит из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. «Сухой лед» широко используется для хранения скоропортящихся продуктов. По сравнению с обычным льдом он имеет ряд преимуществ: продукты, находящиеся в контакте с «сухим льдом», не промокают, а атмосфера углекислого газа задерживает рост бактерий и плесневых грибков.

Углекислый газ не поддерживает горения и дыхания, и в его атмосфере животные погибают не от отравления, а от отсутствия кислорода.

Растворимость CO_2 в воде невелика: 1 объем воды при 20 °С растворяет 0,88 объема CO_2 . При понижении температуры растворимость CO_2 (как и всех других газов) значительно увеличивается.

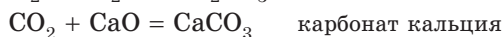
По химическим свойствам диоксид углерода — типичный **кислотный оксид** и проявляет свойства данного класса соединений:

1. Взаимодействие с водой:

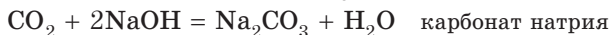
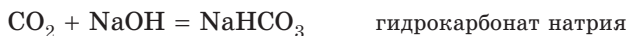


Эта реакция обратима, причем равновесие сильно смещено влево, т. е. **лишь очень небольшое количество CO_2 (менее 1%) превращается в угольную кислоту.**

2. Взаимодействие с основными оксидами:

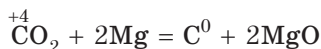
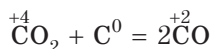


3. Взаимодействие со щелочами с образованием как кислых, так и средних солей:



Эти реакции протекают не только при пропускании CO_2 в водные растворы щелочей. Твердые щелочи также поглощают углекислый газ.

В отличие от монооксида углерода, обладающего восстановительной способностью, CO_2 в реакциях с очень активными восстановителями выступает в роли **окислителя**:



Угольная кислота H_2CO_3 существует только в водных растворах, где ее концентрация чрезвычайно мала; поэтому в уравнениях химических реакций формула H_2CO_3 в качестве исходного вещества практически никогда не записывается, вместо нее пишут $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, H_2CO_3 — крайне неустойчивое соединение, легко разлагающееся на CO_2 и H_2O ; поэтому и как продукт реакции H_2CO_3 не указывается в уравнениях реакций.

H_2CO_3 — чрезвычайно слабая кислота, поэтому газированная вода (раствор CO_2 в воде) не представляет никакой опасности для организма человека.

Соли угольной кислоты

В отличие от самой угольной кислоты, ее соли довольно устойчивы и играют большую роль и в природе, и в практической деятельности человека.

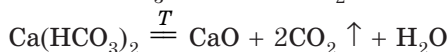
Как двухосновная кислота H_2CO_3 образует два ряда солей: средние — *карбонаты* и кислые — *гидрокарбонаты*.

Карбонаты щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3) хорошо растворимы в воде, а гидрокарбонаты (NaHCO_3 , KHCO_3) — малорастворимы. Напротив, карбонаты щелочноземельных металлов и магния (CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3) практически не растворимы в воде, а гидрокарбонаты ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) — хорошо растворимы.

О роли гидрокарбонатов кальция и магния как компонентов природной воды, обуславливающих ее жесткость, см. в параграфе 2.2.3.

Карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III) не могут существовать в водном растворе, так как подвергаются полному гидролизу, в результате которого выпадает осадок гидроксида металла и выделяется углекислый газ.

Твердые карбонаты и гидрокарбонаты (**кроме карбонатов щелочных металлов**) подвергаются термическому разложению:



И растворимые, и нерастворимые в воде карбонаты и гидрокарбонаты взаимодействуют практически со всеми кислотами (даже слабыми) с выделением CO_2 :



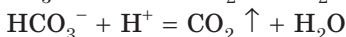
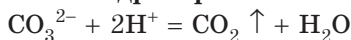
(Именно эта реакция обычно используется в лаборатории для получения углекислого газа.)



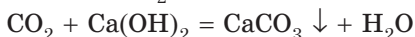
питьевая уксусная
сода кислота

(Эту реакцию вы можете сами осуществить дома.)

Реакции с кислотами являются **качественной реакцией на карбонат- и гидрокарбонат-ионы**:



Для того, чтобы убедиться, что выделяющийся газ — это CO_2 , его пропускают через известковую воду (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



В результате образования CaCO_3 известковая вода мутнеет, однако при дальнейшем пропускании CO_2 раствор снова становится прозрачным, так как CaCO_3 превращается в растворимый $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



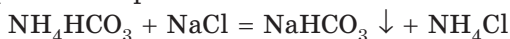
Последние две реакции могут рассматриваться как **качественные реакции на углекислый газ**.

Одним из наиболее практически важных карбонатов, производимых в промышленных масштабах, является карбонат натрия, или *кальцинированная сода* Na_2CO_3 .

В настоящее время соду получают главным образом *аммиачно-хлоридным способом*, основанным на образовании гидрокарбоната натрия при реакции между хлоридом натрия и гидрокарбонатом аммония в водном растворе. Концентрированный раствор NaCl насыщают аммиаком и углекислым газом. При взаимодействии NH_3 , CO_2 и H_2O образуется гидрокарбонат аммония:



который, вступая в обменную реакцию с NaCl , образует гидрокарбонат натрия:



Гидрокарбонат натрия сравнительно малорастворим в холодной воде, его отфильтровывают и прокаливают, в результате чего образуется обычная сода:



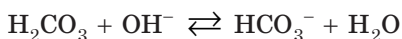
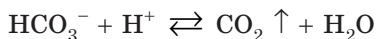
Биологическая роль углерода и его соединений

Углерод — главный элемент-органоген, входит в состав всех органических веществ организма. Массовая доля углерода в организме человека около 21%.

В обмене веществ принимают участие и некоторые неорганические соединения углерода: углекислый газ CO_2 , угольная кислота H_2CO_3 , гидрокарбонат-ионы HCO_3^- .

Углекислый газ CO_2 является одним из конечных продуктов окисления углеводов, жиров и других метаболитов.

Угольная кислота и гидрокарбонат-ионы играют важную роль в поддержании pH крови организма на постоянном уровне, так как могут связывать ионы H^+ и OH^- :



Широкое применение в медицине находит активированный уголь. Он имеет развитую пористую структуру и по этой причине является прекрасным **адсорбентом**, т. е. веществом, на поверхности которого может происходить поглощение различных веществ (процесс **адсорбции**). Это

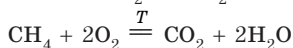
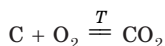
свойство активированного угля используется для очистки крови от вредных компонентов (кровь пропускается через слой угля), а также для поглощения вредных веществ из желудочно-кишечного тракта (таблетки активированного угля).

Минеральные воды, содержащие CO_2 и гидрокарбонаты (нарзан, боржоми), рекомендуются при лечении гастритов, колитов, язвенной болезни и др.

Задание № 1. Предложите 5 способов получения углекислого газа. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Ответ:

1. Сжигание угля и других видов топлива:



2. Разложение карбонатов щелочноземельных металлов:



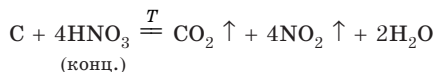
3. Разложение гидрокарбонатов щелочных металлов:



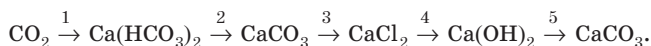
4. Действие кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:



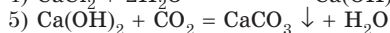
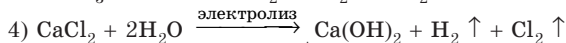
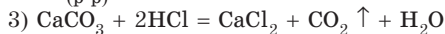
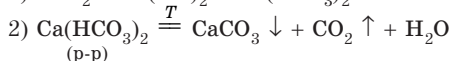
5. Окисление углерода кислотами-окислителями:



Задание № 2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Ответ:



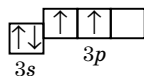
Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите уравнения четырех окислительно-восстановительных реакций, в результате которых образуется углекислый газ. Составьте схемы перехода электронов, укажите восстановители и окислители в этих реакциях.
2. При действии избытка концентрированной серной кислоты на графит, не содержащий примесей, выделилось 6,72 л газов (н. у.). Определите массу графита и объем каждого из выделившихся газов при нормальных условиях.
3. Карбид кальция обычно получают взаимодействием оксида кальция с углем (коксом). Побочным продуктом этой реакции является угарный газ. Сколько жженой извести, содержащей 90% CaO, и кокса, содержащего 98% углерода, требуется для получения 50 кг карбида кальция?
4. Какие технологические приемы используют для увеличения растворимости углекислого газа при приготовлении газированной воды?
5. Почему растворение питьевой соды (гидрокарбоната натрия) в горячей воде сопровождается выделением пузырьков газа? Подтвердите свой ответ молекулярным и ионным уравнениями реакций.
6. С какими из перечисленных веществ реагирует карбонат калия: соляная кислота, сульфат бария, оксид натрия, нитрат кальция, раствор оксида углерода (IV) в воде, бромид натрия? Возможные уравнения запишите в молекулярной и ионной формах.
7. При обжиге известняка массой 0,2 кг выделилось 0,036 м³ углекислого газа (н. у.), что составляет 90% от теоретического выхода. Рассчитайте массовую долю карбоната кальция во взятом известняке.
8. 13 г смеси угарного и углекислого газов занимают объем 8,4 л (н. у.). Определите объем газа в литрах (н. у.) после пропускания смеси над раскаленным углем.
9. При взаимодействии 72,8 г смеси двухвалентного металла и его карбоната с соляной кислотой выделилось 8,96 л газов (н. у.). После сжигания смеси газов и конденсации водяных паров объем газов уменьшился до 6,72 л. Рассчитайте массовую долю металла в исходной смеси.

2.3.9. Кремний и его важнейшие соединения

Кремний ${}_{14}\text{Si}$ является аналогом углерода, находится в главной подгруппе IV группы, в 3-м периоде.

Электронная конфигурация атома кремния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Строение внешнего электронного слоя:



Как и атом углерода, атом кремния может переходить в возбужденное состояние, в котором проявляет высшую валентность, равную IV.

Как и для углерода, для кремния не характерно образование ионных соединений.

Как и углерод, кремний является неметаллом и проявляет в своих соединениях и положительные и отрицательные степени окисления, наиболее характерными из которых являются +4 и -4.

Нахождение в природе

Кремний — один из самых распространенных в земной коре элементов (более 25% массы). Если углерод — основной элемент органической жизни, то кремний играет подобную роль в неживой природе. Главная часть земной коры состоит из силикатных пород, представляющих собой соединения кремния с кислородом и рядом других элементов. Природные силикаты — это довольно сложные вещества. Их состав обычно изображается как соединение нескольких оксидов. Соединения, в состав которых входит оксид алюминия, называются алюмосиликатами. К ним относятся: *белая глина* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *полевошпат* $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, *слюда* $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

Многие природные силикаты в чистом виде являются драгоценными камнями, например, аквамарин, изумруд, топаз и др.

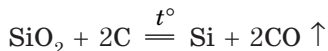
Значительная часть природного кремния представлена оксидом кремния (IV) SiO_2 . Свободного SiO_2 в земной коре около 12%, в виде горных пород — 43%. В общей сложности более 50% земной коры состоит из оксида кремния (IV).

Очень чистый кристаллический SiO_2 известен в виде минералов горного хрусталя и кварца. Кварц распространен в виде песка и очень твердого минерала кремня (гидратированного оксида кремния (IV), или кремнезема).

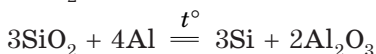
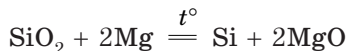
Оксид кремния (IV), окрашенный различными примесями, образует драгоценные и полудрагоценные камни — агат, аметист, яшму. В свободном виде кремний в природе не встречается.

Получение

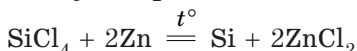
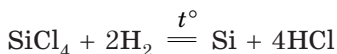
В промышленности для получения кремния используют чистый песок SiO_2 . В электрических печах при высокой температуре происходит восстановление кремния из его оксида коксом (углем):



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком:



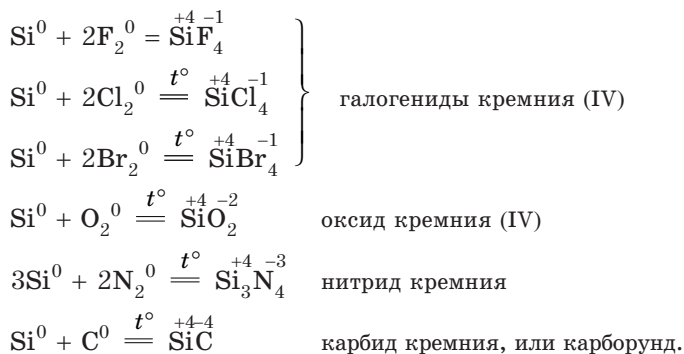
Физические свойства

Полученный указанными выше способами **аморфный кремний** представляет собой бурый порошок с температурой плавления 1420°C . Существует и другая аллотропная модификация кремния — **кристаллический кремний**. Это твердое вещество темно-серого цвета со слабым металлическим блеском, обладает тепло- и электропроводностью. Кристаллический кремний получают перекристаллизацией аморфного кремния. Аморфный кремний является более реакционноспособным, чем химически довольно инертный кристаллический кремний. Кристаллический кремний — полупроводник, его электропроводность возрастает при освещении и нагревании. Это обусловлено строением кристаллов. Структура кристаллического кремния аналогична структуре алмаза. В его кристалле каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя другими и связан с ними ковалентной связью, хотя эта связь значительно слабее, чем между атомами углерода в алмазе. В кристалле кремния даже при обычных условиях ковалентные связи частично разрушаются, поэтому в нем имеются свободные электроны, которые обуславливают небольшую электро-

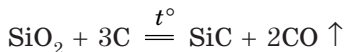
проводность. При освещении, нагревании, а также при наличии некоторых примесей увеличивается число разрушаемых связей, а значит, увеличивается число свободных электронов и возрастает электропроводность.

Химические свойства

По химическим свойствам кремний во многом схож с углеродом, что объясняется одинаковой структурой внешнего электронного слоя. При обычных условиях кремний довольно инертен, что обусловлено прочностью его кристаллической решетки. Непосредственно при комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. При температуре 400–600 °С кремний реагирует с хлором и бромом, а в кислороде измельченный кремний сгорает. С азотом и углеродом кремний реагирует при очень высоких температурах. Во всех указанных реакциях кремний играет роль **восстановителя**.

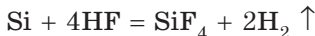


В технике карборунд получают в электрических печах из смеси песка и кокса:



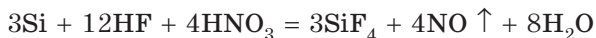
Карборунд имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, в которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода, и наоборот. Ковалентные связи между атомами очень прочны. Поэтому по твердости карборунд близок к алмазу. В технике карборунд применяют для изготовления точильных камней и шлифовальных кругов.

Кремний как восстановитель взаимодействует и с некоторыми сложными веществами, например с фтороводородом:

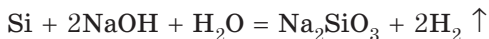


С другими галогеноводородами он в реакцию не вступает.

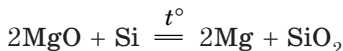
Кремний не растворяется даже в азотной кислоте, так как на его поверхности образуется плотная оксидная пленка (SiO_2), которая препятствует реакции. Однако со смесью HNO_3 и HF кремний реагирует потому, что фтороводородная кислота растворяет SiO_2 :



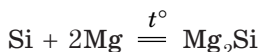
Водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты — силикатов, при этом происходит выделение водорода:



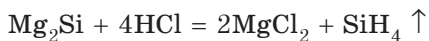
Восстановительные свойства кремния используют для получения некоторых металлов из их оксидов. Например:



При взаимодействии с металлами кремний играет **роль окислителя**. Соединения кремния с металлами называются *силицидами*:

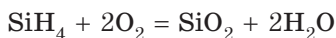


При обработке силицида магния соляной кислотой или водой образуется простейшее водородное соединение кремния — **силан** SiH_4 :



Следует отметить, что получить силан путем непосредственного взаимодействия кремния с водородом не удается.

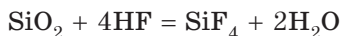
Силан — ядовитый газ с неприятным запахом, легко самовоспламеняется на воздухе:



Кремний широко применяется в технике для получения различных полупроводниковых материалов и сплавов. Сплав кремния с железом — ферросилиций (сталь, содержащая 15% кремния) обладает большой кислотостойкостью. Из такой стали изготавливают химическую аппаратуру.

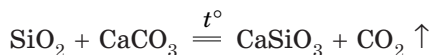
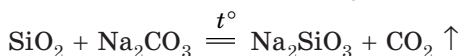
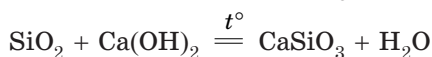
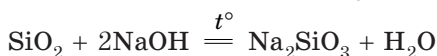
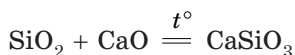
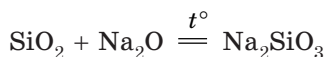
Оксид кремния (IV). Кремниевая кислота и ее соли. Стекло. Цемент

Оксид кремния (IV) SiO_2 (кремнезем, ангидрид кремниевой кислоты) — твердое тугоплавкое вещество (температура плавления 1713°C), нерастворимое в воде, из всех кислот только фтороводородная кислота постепенно разлагает его:



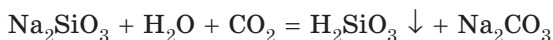
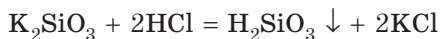
Этим свойством пользуются при травлении стекла (нанесении рисунка на поверхность стекла).

Как **кислотный оксид SiO_2** при нагревании или сплавлении реагирует с основными оксидами, щелочами и некоторыми солями (например, карбонатами) с образованием солей кремниевой кислоты — **силикатов**. Например:



Растворимые в воде **силикаты натрия и калия** называются **растворимым стеклом**. Их концентрированные растворы, называемые **жидким стеклом**, имеют сильнощелочную реакцию. Жидкое стекло применяется для изготовления негорючих тканей, пропитки деревянных изделий, в качестве клея и т. д.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 относится к очень слабым кислотам. В воде она практически нерастворима, но легко образует коллоидные растворы. Ее можно получить из растворов силикатов, действуя на них более сильными кислотами: соляной, серной, уксусной и даже угольной. H_2SiO_3 выпадает из раствора в виде студенистого осадка (геля):

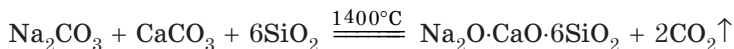


Последняя реакция является **качественной реакцией на растворимые силикаты**.

Постепенно при обычных условиях или быстрее при нагревании кремниевая кислота разлагается на воду и ангидрид кремниевой кислоты SiO_2 :



Стекло. Сырьем для производства стекла являются сода Na_2CO_3 , известняк CaCO_3 и песок SiO_2 . Из этих компонентов получают обычное оконное стекло:



В стекла особого назначения — огнеупорные, обладающие большой механической прочностью — при варке добавляют оксиды бария, свинца, бора. Окрашенные стекла получают добавлением оксидов кобальта (синее стекло), оксида хрома (зеленое стекло); добавлением оксида свинца получают хрустальное стекло.

Цемент представляет собой смесь силикатов, главными компонентами которых являются: оксид кальция, оксид кремния (IV), оксиды алюминия и железа (III).

В промышленности цемент получают спеканием глины и известняка CaCO_3 . Если образующийся при этом порошок смешать с водой, то получается масса, постепенно твердеющая на воздухе. При добавлении к цементу песка или щебня в качестве наполнителя получают *бетон*, который широко используют в строительстве. Прочность бетона возрастает, если в него вводится каркас из железных стержней. Железобетонные панели, блоки перекрытий — основа современного строительства.

Биологическая роль кремния

Биологическая роль кремния в последние годы не подвергается сомнению. По содержанию в организме человека (порядка $10^{-3}\%$) кремний относится к микроэлементам.

Однако вдыхание мельчайших частиц пыли, содержащей диоксид кремния SiO_2 (главный компонент песка) и другие соединения кремния, вызывают опасную болезнь — силикоз.

Задание № 1. Охарактеризуйте сходства и различия в физических и химических свойствах оксида углерода (IV) и оксида кремния (IV).

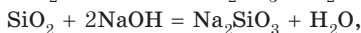
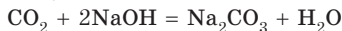
Ответ: Оксид углерода (IV), или углекислый газ CO_2 — газообразное при обычных условиях вещество, а SiO_2 — оксид кремния (IV) — твердое вещество.

Углекислый газ растворим в воде, при этом протекает обратимая реакция образования угольной кислоты:

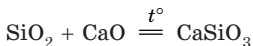


Оксид кремния (IV) в воде нерастворим: $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \neq$.

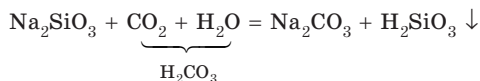
Общность химических свойств CO_2 и SiO_2 заключается в том, что оба вещества являются **кислотными оксидами**, а поэтому взаимодействуют со щелочами:



а также с основными оксидами:

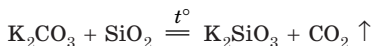


Кислоты, соответствующие этим кислотным оксидам, различаются по своей силе: угольная кислота H_2CO_3 , хотя и является очень слабой, но все же несколько превышает по силе кремниевую кислоту H_2SiO_3 . Поэтому углекислый газ вытесняет кремниевую кислоту из водных растворов ее солей — силикатов:



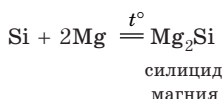
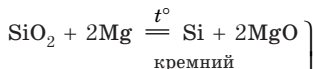
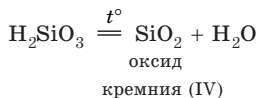
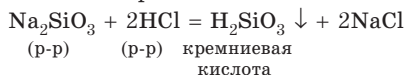
Это свойство используют как качественную реакцию для обнаружения силикат-ионов.

Поскольку CO_2 является летучим оксидом, а SiO_2 — нелетучим, последний может вытеснять CO_2 из карбонатов при их сплавлении с SiO_2 :

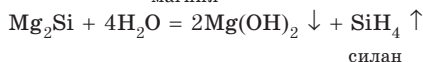
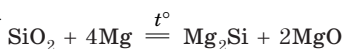


Задание № 2. Предложите способ получения силана из растворимого стекла. Назовите все промежуточные соединения кремния.

Ответ: Растворимое стекло — силикат натрия Na_2SiO_3 .



или суммарно:



Вопросы, упражнения и задачи

- Выберите среди следующих реагентов тот (или те), с которым при определенных условиях непосредственно взаимодействуют и кремний, и углерод: а) молекулярный водород; б) водный раствор щелочи; в) газообразный хлор; г) соляная кислота.
- Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 а) $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$
 б) $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{стекло}$
 в) $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC}$
 $\downarrow$
 $\text{Si} \rightarrow \text{SiF}_4$
- В трех пробирках имеются растворы силиката натрия, карбоната натрия и сульфида калия. С помощью какого одного реактива можно определить каждый из указанных растворов? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- Так называемое *нормальное стекло* содержит 13% оксида натрия, 11,7% оксида кальция и 75,3% оксида кремния (IV). Выразите состав стекла формулой (в виде соединения оксидов).
- Имеется смесь кремния, графита и карбоната кальция. Найдите массовые доли этих веществ в смеси, если известно, что при обработке 34 г смеси избытком раствора гидроксида на-

трия получено 22,4 л газа (н. у.), а при обработке такой же порции смеси соляной кислотой выделилось 2,24 л газа (н. у.).

6. Смесь кремния и аморфного диоксида кремния, содержащего 6,25% примесей, нагревали с раствором едкого натра до полного растворения, при этом объем выделившегося газа составил 448 л (н. у.). К полученному раствору добавили избыток соляной кислоты и получили студенистый осадок. После высушивания его масса оказалась равной 1,17 кг. Определите массу исходной смеси.

Материал для повторения раздела 2.3

Важнейшие понятия

Неметаллы — химические элементы и образуемые ими простые вещества, которые не обладают свойствами, характерными для металлов. К неметаллам обычно относят 22 элемента. Наиболее типичными неметаллами являются Н, С, N, P, O, S, Cl, Br, I.

Элементы-органогены — 6 неметаллов (C, O, H, N, S, P), которые образуют органические соединения, входящие в состав живых организмов.

Водород — элемент-неметалл Н с порядковым номером 1; простое вещество H_2 — газ без цвета и запаха. В химических реакциях обычно играет роль восстановителя, образуя соединения со степенью окисления +1. Только в реакциях с наиболее активными металлами водород восстанавливается до гидрид-ионов H^- .

Вода H_2O (оксид водорода) — жидкость без запаха, вкуса, цвета; плотность 1 г/см^3 (при 4°C), $t_{\text{пл.}}^\circ 0^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}^\circ 100^\circ\text{C}$. Одно из самых распространенных веществ в природе (гидросфера занимает 71% поверхности Земли). С участием воды протекают процессы гидратации и гидролиза, а также некоторые окислительно-восстановительные реакции. Вода является полярным растворителем, в котором хорошо растворяются многие твердые, жидкие и газообразные вещества.

Пероксид водорода H_2O_2 — бесцветная вязкая жидкость; плотность $1,45 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл.}}^\circ -0,41^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}^\circ 150,2^\circ\text{C}$. Легко разлагается на воду и кислород. Проявляет свойства слабой кислоты. В окислительно-восстановительных реакциях выступает в роли либо сильного окислителя, либо слабого восстановителя. 30%-ный водный раствор называется пергидролем.

Дистиллированная вода — вода, очищенная от примесей путем дистилляции (перегонки). Применяют в лабораториях, в медицинской практике.

Галогены — химические элементы главной подгруппы VII группы: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I; простые вещества, образуемые этими элементами: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Типичные неметаллы, образуют соли почти со всеми металлами (галогениды). При обычных условиях F_2 и Cl_2 — газы, Br_2 — жидкость, I_2 — твердое вещество.

Фтор — элемент с порядковым номером 9; простое вещество F_2 . Самый электроотрицательный элемент. Простое вещество F_2 — самый сильный окислитель среди галогенов. В соединениях имеет постоянную степень окисления -1 .

Хлор — элемент с порядковым номером 17; простое вещество Cl_2 . Занимает 3-е место по электроотрицательности (после F и O). Простое вещество Cl_2 почти во всех реакциях проявляет свойства окислителя. В соединениях имеет степени окисления -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$.

Бром — элемент с порядковым номером 35; простое вещество Br_2 . Является сильным окислителем. Раствор брома в воде называется бромной водой.

Йод — элемент с порядковым номером 53; простое вещество I_2 . Окислительные свойства I_2 по сравнению с другими галогенами выражены в меньшей степени; во многих реакциях выступает в роли восстановителя.

Галогеноводороды HF , HCl , HBr , HI — летучие водородные соединения галогенов, водные растворы которых проявляют кислотные свойства.

Хлорная (белильная) известь $CaCl(ClO)$ — смесь хлорида и гипохлорита кальция; обладает сильными окислительными свойствами, используется для отбеливания тканей, бумаги, для дезинфекции сточных вод.

Бертолетова соль (хлорат калия) $KClO_3$ — сильный окислитель; разлагается при нагревании в присутствии катализатора с выделением кислорода.

Халькогены (в пер. с греческого — «рождающие руды») — химические элементы главной подгруппы VI группы ПСЭ: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po (последний элемент радиоактивен, стабильных изотопов не имеет).

Кислород — элемент с порядковым номером 8, один из халькогенов; простое вещество O_2 . Второй по электроотрицательности элемент (после F). Сильный окислитель. В большинстве соединений имеет степень окисления -2 . В виде простого вещества O_2 входит в состав воздуха (21% по объему).

Озон O_3 — аллотропная модификация кислорода, более сильный окислитель, чем O_2 . Применяется для обеззараживания питьевой воды.

Фотосинтез — процесс, протекающий под действием солнечного света в зеленых листьях растений (в зернах хлорофилла). Исходными веществами этого процесса являются углекислый газ и вода, а продуктами — углеводы (глюкоза, крахмал) и свободный кислород.

Горение — физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии в виде теплоты и света. Горение может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения либо быть инициированным зажиганием. Наиболее обширный класс реакций горения — окисление различных веществ кислородом.

Сера — элемент с порядковым номером 16, один из халькогенов; образует несколько аллотропных модификаций, среди которых наиболее устойчивой является ромбическая сера, состоящая из молекул S_8 . В химических реакциях проявляет свойства и окислителя, и восстановителя. Наиболее характерные степени окисления серы в ее соединениях -2 , $+4$, $+6$.

Сероводород H_2S — газ с резким запахом; при растворении в воде образует слабую сероводородную кислоту. Проявляет восстановительные свойства.

Сернистый газ (оксид серы (IV)) SO_2 — газ с резким запахом; при растворении в воде образует слабую сернистую кислоту H_2SO_3 . Сернистый газ и сернистая кислота проявляют в большинстве реакций свойства восстановителей.

Серный ангидрид (оксид серы (VI)) SO_3 — бесцветная жидкость; при растворении в воде образует сильную серную кислоту H_2SO_4 . Проявляет сильные окислительные свойства.

Серная кислота H_2SO_4 — бесцветная тяжелая маслянистая жидкость. Концентрированная серная кислота является сильным окислителем за счет ионов SO_4^{2-} ; окисляет практически все металлы, некоторые неметаллы и сложные вещества.

Олеум — раствор серного ангидрида SO_3 в концентрированной серной кислоте.

Купоросы — кристаллогидраты сульфатов некоторых металлов (медный купорос $CaSO_4 \cdot 5H_2O$, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и др.).

Азот — элемент с порядковым номером 7; простое вещество N_2 . Наиболее типичный неметалл главной подгруппы V группы (электроотрицательность равна 3,0). Около 78% (по объему) воздуха приходится на долю азота N_2 . Молекулы N_2 очень прочные, поэтому при обычных условиях азот — малоактивное вещество. В соединениях азот имеет степени окисления от -3 до $+5$ (наиболее характерны -3 , $+3$, $+5$).

Аммиак NH_3 — важнейшее водородное соединение азота, при обычных условиях — бесцветный газ с характерным резким запахом; очень хорошо растворяется в воде, обратимо взаимодействуя с ней с образованием ионов аммония NH_4^+ и гидроксид-ионов OH^- (поэтому среда водного раствора NH_3 щелочная). Проявляет восстановительные свойства (в частности, горит в кислороде).

Оксид азота (I) N_2O («веселящий газ») — несолеобразующий оксид; обладает наркотическим действием.

Оксид азота (II) NO — несолеобразующий оксид; образуется при непосредственном взаимодействии азота и кислорода в условиях высоких температур.

Оксид азота (III) N_2O_3 — кислотный оксид, гидратом которого является азотистая кислота HNO_2 . Неустойчив, легко разлагается на NO и NO_2 .

Оксид азота (IV) NO_2 («бурый газ») — смешанный кислотный оксид, гидратами которого являются азотистая и азотная кисло-

ты (HNO_2 и HNO_3). Легко образует димеры состава N_2O_4 . Является сильным окислителем.

Оксид азота (V) N_2O_5 — кислотный оксид, гидратом которого является азотная кислота HNO_3 . Неустойчив, легко разлагается на NO_2 и O_2 .

Азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость; обычно используемая концентрированная азотная кислота содержит 63% HNO_3 . Одна из наиболее сильных кислот; проявляет также ярко выраженные окислительные свойства (окисляет почти все металлы, кроме благородных).

Царская водка — смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении по объему 1 : 3; растворяет даже благородные металлы (Au, Pt и др.).

Селитры — нитраты натрия, калия, кальция и аммония; применяются как минеральные азотные удобрения.

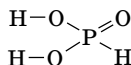
Нашатырный спирт — 10%-ный водный раствор аммиака, применяется в медицине.

Ляпис — нитрат серебра (I) AgNO_3 , применяется в медицине.

Фосфор — элемент с порядковым номером 15; в свободном состоянии существует в виде различных аллотропных модификаций (белый фосфор, красный фосфор, черный фосфор и др.). В соответствии с невысоким значением электроотрицательности (2,1) в реакциях чаще проявляет восстановительные свойства. Наиболее устойчивая степень окисления фосфора в соединениях +5, возможны также степени окисления -3 и +3.

Фосфин PH_3 — летучее водородное соединение фосфора; бесцветный газ с чесночным запахом, токсичен; малорастворим в воде. Является сильным восстановителем.

Оксид фосфора (III) P_2O_3 — кислотный оксид, гидратом которого является двухосновная фосфористая кислота



Оксид фосфора (V) P_2O_5 (фосфорный ангидрид) — кислотный оксид, гидратами которого являются фосфорные кислоты: ортофосфорная H_3PO_4 , метафосфорная HPO_3 , пиропосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 — трехосновная кислота средней силы.

Суперфосфат — важнейшее фосфорное минеральное удобрение, представляющее собой смесь дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и сульфата кальция CaSO_4 в молярном соотношении 2 : 1.

Двойной суперфосфат — фосфорное удобрение, представляющее собой дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Преципитат — фосфорное удобрение, представляющее собой кристаллогидрат гидрофосфата кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аммофос — смешанное азотно-фосфорное удобрение, представляющее собой смесь гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Аммофоска — смешанное калийно-азотно-фосфорное удобрение, представляющее собой смесь аммофоса с калийной селитрой KNO_3 .

Углерод — элемент с порядковым номером 6; образует несколько аллотропных модификаций (алмаз, графит, карбин). Проявляет сильные восстановительные и слабые окислительные свойства. Наиболее устойчивая степень окисления в соединениях +4.

Алмаз — аллотропная модификация углерода; очень твердое прозрачное кристаллическое вещество; кристаллическая решетка имеет тетраэдрическое строение.

Графит — аллотропная модификация углерода; мягкое темно-серое вещество; обладает электропроводностью; кристаллическая решетка имеет слоистое строение.

Карбиды металлов — соединения металлов с углеродом (CaC_2 , Al_4C_3 и др.).

Водяной газ — смесь оксида углерода (II) CO и водорода H_2 .

Оксид углерода (II), или угарный газ CO — несолеобразующий оксид, сильный восстановитель.

Оксид углерода (IV), или углекислый газ CO_2 — кислотный оксид, гидратом которого является угольная кислота H_2CO_3 .

«Сухой лед» — твердый углекислый газ, способен возгораться, т. е. переходить из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу.

Угольная кислота H_2CO_3 — слабая кислота, существующая только в растворе углекислого газа в воде; при образовании разлагается на CO_2 и H_2O .

Сода, или карбонат натрия Na_2CO_3 — соль угольной кислоты, имеющая важное практическое значение.

Адсорбция — процесс поглощения газообразных или растворенных веществ поверхностью твердого вещества.

Адсорбент — твердое вещество, на поверхности которого происходит процесс адсорбции (пример адсорбента — активированный (активный) уголь).

Кремний — элемент с порядковым номером 14; как простое вещество существует в виде аморфного и кристаллического кремния. Химически малоактивен; в большинстве реакций играет роль восстановителя. Наиболее устойчивая степень окисления в соединениях +4.

Силан SiH_4 — летучее водородное соединение кремния; ядовитый газ; сильный восстановитель, самовоспламеняется на воздухе.

Оксид кремния (IV), или кремнезем SiO_2 — твердое тугоплавкое, нерастворимое в воде вещество; кислотный оксид, гидратом которого является кремниевая кислота H_2SiO_3 . Кремнезем — главный компонент кварца, песка и других минералов.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 — очень слабая кислота (слабее угольной); в воде нерастворима, образует коллоидные растворы, которые легко разрушаются с образованием студенистого осадка (геля).

Стекло — твердое прозрачное вещество, представляющее собой смесь силикатов. Состав обычного стекла соответствует формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Жидкое стекло — концентрированные водные растворы силикатов натрия и калия (Na_2SiO_3 и K_2SiO_3).

Качественные реакции:

- 1) на **хлорид-ион**: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$
(AgCl — белый творожистый осадок, нерастворимый в кислотах);
- 2) на **бромид-ион**: $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr} \downarrow$
(AgBr — желтовато-белый осадок, нерастворимый в кислотах);
- 3) на **иодид-ион**: $\text{I}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgI} \downarrow$
(AgI — желтый осадок, нерастворимый в кислотах);
- 4) на **озон**: $\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2 \uparrow$
(выделяющийся I_2 обнаруживают с помощью крахмала, который с йодом образует соединение, окрашенное в синий цвет);
- 5) на **сульфид-ион**: $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} \downarrow$
(PbS — черный осадок, нерастворимый в соляной кислоте);
- 6) на **сульфат-ион**: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$
(BaSO_4 — белый мелкокристаллический осадок, нерастворимый в кислотах);
- 7) на **ион аммония**: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
(выделяющийся аммиак определяют по характерному запаху или по посинению влажной лакмусовой бумаги);
- 8) на **карбонат-ион**: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
(об идентификации выделяющегося CO_2 см. ниже);
- 9) на **углекислый газ**: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
(при пропускании углекислого газа через известковую воду она сначала мутнеет, а затем снова становится прозрачной);
- 10) на **силикат-ион**: $\text{SiO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$
(H_2SiO_3 — белый студенистый осадок).

Часть 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В параграфе 2.3.8 были рассмотрены важнейшие неорганические соединения углерода. Однако химия углерода — это, главным образом, химия органических соединений, число которых к настоящему времени по ориентировочным оценкам приближается к 20 миллионам. В том же параграфе уже отмечалось, что причиной чрезвычайного многообразия органических веществ является способность атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей и циклов, в которых между атомами углерода существуют прочные одинарные $C-C$, а также двойные $C=C$ и тройные $C\equiv C$ связи.

В первом разделе этой части пособия обсуждаются основные теоретические положения органической химии; во втором разделе — свойства и способы получения простейших органических соединений — углеводородов; третий раздел посвящен кислородсодержащим органическим соединениям и в четвертом рассматриваются важнейшие азотсодержащие соединения.

3.1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3.1.1. Важнейшие понятия органической химии

Существует очень простое определение органической химии:

● *Органическая химия — это химия соединений углерода.*

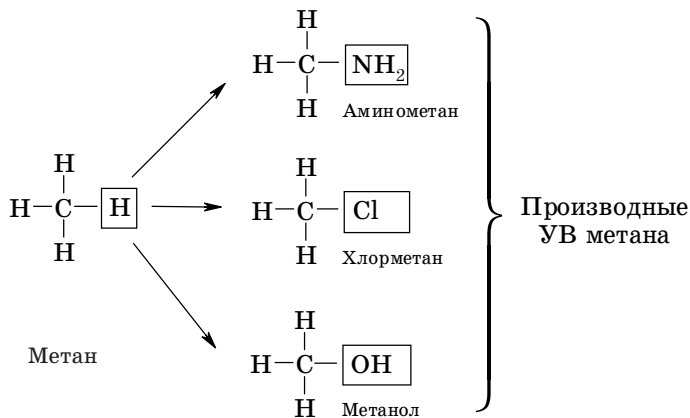
Однако не все соединения углерода относятся к органическим. Рассмотренные в параграфе 2.3.8 оксиды углерода (CO , CO_2), угольная кислота (H_2CO_3), ее соли — карбонаты и гидрокарбонаты, карбиды металлов и некоторые другие соединения являются неорганическими веществами.

Поэтому более точным является следующее определение:

● **Органическая химия** — это химия углеводов и их производных.

Углеводороды (УВ) — это простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов: С и Н. Например: CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 и т. д.

Производные УВ — это продукты замещения атомов «Н» в молекулах УВ на другие атомы или группы атомов. Например:



Название «органическая химия» появилось в начале XIX в., когда было установлено, что углеродсодержащие вещества являются основой растительных и животных организмов.

До 20-х гг. XIX в. многие ученые считали, что органические вещества нельзя получить (синтезировать) в лаборатории из неорганических веществ, что они образуются только в живой природе при участии особой «жизненной силы». Учение о «жизненной силе» называется **витализмом** (от лат. *vita* — жизнь).

Это учение существовало недолго, потому что уже в начале и середине XIX в. были синтезированы многие органические вещества:

1828 г. — Велер синтезирует **мочевину** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которая является одним из продуктов, образующихся в организме;

1850-е гг. — Бертло синтезирует **жиры** — вещества, играющие важную роль в организме;

1861 г. — Бутлеров синтезировал один из **углеводов**.

Сейчас известно **около 20 млн органических веществ**; многие из них не существуют в природе, а получены в лаборатории. Промышленный синтез различных органических веществ является одним из основных направлений химической промышленности.

Кроме С и Н, в состав многих органических веществ входят следующие элементы: О, N, S, P, Cl, Br и др.

Принципиального различия между органическими и неорганическими веществами нет.

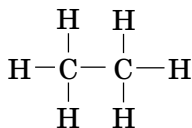
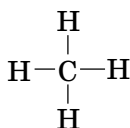
Однако **типичные органические вещества** имеют ряд свойств, которые отличают их от **типичных неорганических веществ**. Это объясняется различием в характере химической связи:

Типичные неорганические вещества	Типичные органические вещества
Ионные или полярные ковалентные связи	Неполярные или слабополярные ковалентные связи
Электролиты	Неэлектролиты
Твердые вещества с высокой температурой плавления	Жидкости или твердые вещества с низкой температурой плавления
Плавятся без разрушения	Разрушаются при нагревании
Не окисляются на воздухе, не горючи	Окисляются на воздухе, горючи
Растворимы в воде	Нерастворимы или плохо растворимы в воде

Характер химических связей в органических соединениях

Во всех органических соединениях атомы углерода образуют **ковалентные связи** как друг с другом, так и с другими атомами. Валентность углерода во всех органических соединениях равна IV, т. е. **каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи**.

Все четыре связи могут быть **σ -связями**. В этом случае говорят, что атом углерода находится в **первом валентном состоянии**. Например, в первом валентном состоянии находятся атомы углерода в молекулах *метана* CH_4 и *этана* C_2H_6 :



В атомах углерода, находящихся в 1-м валентном состоянии, происходит **sp^3 -гибридизация** валентных орбиталей (см. параграф 1.1.10), т. е. четыре σ -связи образуются четырьмя гибридными орбиталями, располагающимися в пространстве в форме тетраэдра.

В молекуле CH_4 эти гибридные орбитали (облака) перекрываются с s -орбиталями (облаками) четырех атомов водорода. На рис. 34 показано перекрывание облаков в молекуле CH_4 , а рис. 35 представляет шаростержневую модель этой молекулы.

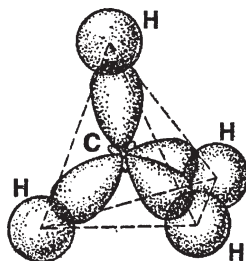


Рис. 34. Перекрывание электронных облаков в молекуле метана

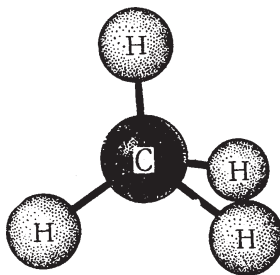
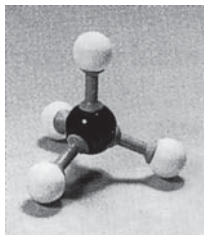
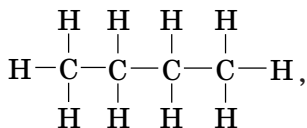


Рис. 35. Шаростержневые модели молекулы метана

Поскольку угол между двумя sp^3 -гибридными орбиталями равен $109^\circ 28'$, цепи состоящие из sp^3 -гибридизованных атомов углерода, имеют **зигзагообразное строение**. Например, в молекуле *бутана* C_4H_{10} , выражающейся структурной формулой



атомы углерода располагаются так, как показано на рис. 36.

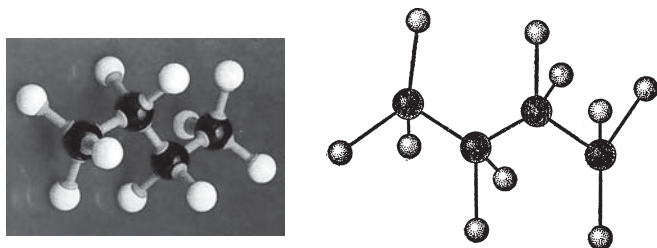
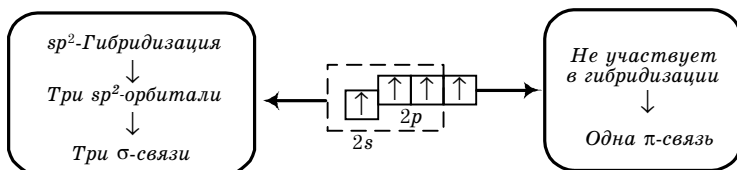
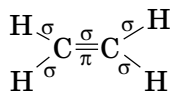


Рис. 36. Шаростержневые модели молекулы бутана

Если атом углерода образует **три σ -связи** и **одну π -связь**, т. е. две одинарные связи и одну двойную связь, то в этом случае он находится во **втором валентном состоянии**. При этом в атоме углерода происходит **sp^2 -гибридизация**, в которой участвуют s -орбиталь и две p -орбитали. Три sp^2 -орбитали участвуют в образовании трех σ -связей, негибридизованный p -электрон — в образовании π -связи:



Простейшей молекулой, в которой оба атома углерода находятся во 2-м валентном состоянии, т. е. в состоянии sp^2 -гибридизации, является молекула *этена* C_2H_4 :



Поскольку sp^2 -гибридные облака располагаются в одной плоскости, в одной плоскости находятся и образуемые ими σ -связи. Таким образом, молекула этена является плоской молекулой. В плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, происходит перекрывание негибризованных p -облаков с образованием π -связи (см. рис. 37, на котором плоскость σ -связей расположена перпендикулярно плоскости бумаги, а p -облака заштрихованы).

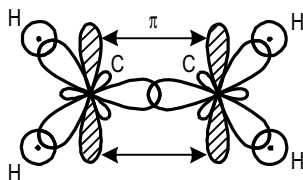
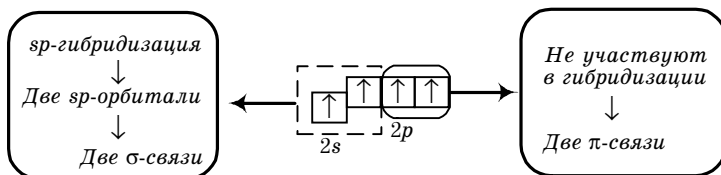
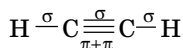


Рис. 37. Перекрывание электронных облаков в молекуле этена

Если атом углерода образует две σ -связи и две π -связи, т. е. одну одинарную связь и одну тройную связь, то в этом случае он находится в **третьем валентном состоянии**. При этом в атоме углерода происходит **sp -гибридизация**, в которой участвуют s -орбиталь и одна p -орбиталь. Две sp -орбитали участвуют в образовании двух σ -связей, а два негибризованных p -электрона — в образовании двух π -связей:



Простейшей молекулой, в которой оба атома углерода находятся в 3-м валентном состоянии, т. е. в состоянии sp -гибридизации, является молекула *этина* C_2H_2 :



Поскольку угол между двумя sp -гибридными облаками равен 180° , все σ -связи располагаются вдоль одной прямой линии, как это показано на рис. 38.

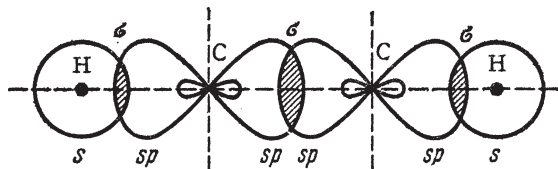


Рис. 38. Образование σ -связей в молекуле этина

Следовательно, молекула C_2H_2 является линейной молекулой. В двух взаимно перпендикулярных плоскостях (линия σ -связей является линией пересечения этих плоскостей) происходит перекрывание негибризованных p -облаков с образованием двух π -связей (рис. 39).

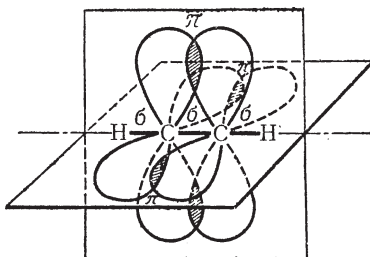


Рис. 39. Образование π -связей в молекуле этина

Теория химического строения органических соединений

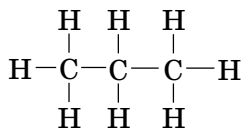
Теоретическим фундаментом органической химии является теория химического строения, разработанная выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым (1828–1886) в 60-х гг. XIX в.

Главная идея этой теории заключается в том, что свойства веществ определяются порядком соединения атомов в молекулах и их взаимным влиянием.

● **Порядок соединения атомов в молекуле называется химическим строением, или структурой молекулы.**

Для выражения строения молекул используются **структурные формулы**.

Например, обычная молекулярная формула пропана C_3H_8 показывает только качественный и количественный состав молекулы, однако из этой формулы не видно, как составляющие молекулу 11 атомов соединяются друг с другом. С учетом того, что валентность углерода равна IV, а валентность водорода — I, атомы в данной молекуле могут соединяться только в следующем порядке:



Эта формула является развернутой структурной формулой пропана. В дальнейшем мы будем чаще использовать более компактные структурные формулы, в которых не показываются черточками связи, образуемые атомами водорода:



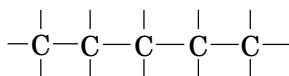
Приведем еще несколько примеров:

Молекулярные формулы	Структурные формулы	
C_2H_4	$ \begin{array}{ccc} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array} $	$CH_2=CH_2$
C_2H_5OH	$ \begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & & & & \\ H & -C & - & C & -O-H \\ & & & & \\ & H & & H & \end{array} $	CH_3-CH_2-OH
CH_3COOH	$ \begin{array}{ccc} & H & \\ & & \\ H & -C & -C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{array} \\ & & \\ & H & \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} & O & \\ & // & \\ CH_3 & -C & \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array} \end{array} $

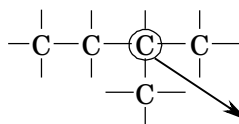
Соединяясь друг с другом, атомы углерода образуют **углерод-углеродные цепи**, или **углеродный скелет молекулы**.

В образующихся цепях атом углерода может быть связан либо с **одним** соседним атомом углерода, либо с **двумя**, либо с **тремя**, либо с **четырьмя**. Соответственно различают **первичные, вторичные, третичные и четвертичные** атомы углерода. В зависимости от наличия тех или иных атомов углерода цепи бывают:

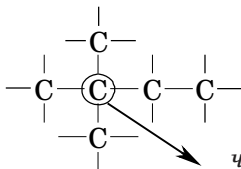
- а) **прямые (неразветвленные)** — содержат два первичных атома углерода (крайние в цепи), остальные атомы — вторичные, например:



- б) **разветвленные** — содержат хотя бы один третичный или хотя бы один четвертичный атом углерода, например:

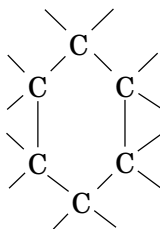
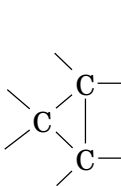


третичный атом углерода



четвертичный атом углерода

- в) **замкнутые (циклы)** — не содержат первичных атомов углерода, например:

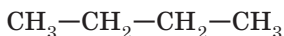


Огромной заслугой А. М. Бутлерова является то, что он первым объяснил явление изомерии.

● **Изомерия** — это явление существования веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение или различную пространственную конфигурацию молекул.

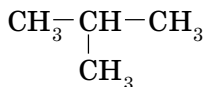
Эти вещества называются **изомерами**.

Например, существуют два вещества, состав которых выражается одной и той же молекулярной формулой C_4H_{10} . В одном из этих веществ атомы углерода образуют прямую (неразветвленную) цепь:



Это вещество называется *нормальным бутаном* (*н. бутан*).

Во втором веществе существует разветвленная цепь атомов углерода:



Название этого вещества — *изобутан*.

И н. бутан, и изобутан при обычных условиях являются газами; однако, если н. бутан сжижается около $0^\circ C$, то изобутан — при температуре $-12^\circ C$, т. е. **изомеры имеют разные свойства**, что является подтверждением главного положения теории химического строения: **свойства вещества являются функцией его строения**.

Если изомеры относятся к одному классу органических веществ (как, например, н. бутан и изобутан), то различия в их химических свойствах не очень существенны. Однако существуют и изомеры, относящиеся к разным классам веществ. В этом случае они могут иметь совершенно не похожие свойства.

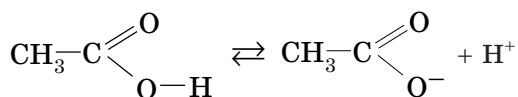
Примером таких изомеров являются *этанол* CH_3-CH_2-OH , представляющий класс спиртов, и *метоксиметан* CH_3-O-CH_3 , относящийся к классу простых эфиров.

Этанол — при обычных условиях жидкость ($T_{\text{кип.}} +78\text{ }^{\circ}\text{C}$), активно взаимодействует с металлическим натрием. Метоксиметан — газ ($T_{\text{кип.}} -25\text{ }^{\circ}\text{C}$), с натрием не реагирует).

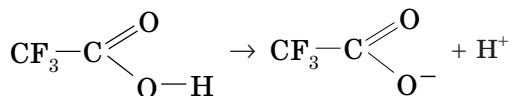
Различные типы изомерии будут рассмотрены в следующем параграфе.

Еще одним важным положением теории химического строения является утверждение о том, что **атомы и группы атомов, входящие в молекулу, оказывают взаимное влияние на химическое поведение друг друга**; причем это влияние может быть прямым, если атомы непосредственно связаны друг с другом, или косвенным, если влияющие друг на друга атомы разделены другими атомами.

Например, как известно, *уксусная кислота* CH_3COOH является слабой кислотой, т. е. ее диссоциация происходит в малой степени:



Если атомы водорода, связанные с атомом углерода, заместить атомами фтора, то получается *трифторуксусная кислота* CF_3COOH , которая относится к сильным кислотам, диссоциирующим практически необратимо:

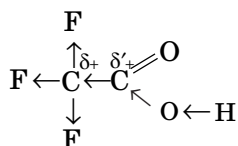


Следовательно, атомы фтора оказывают влияние на диссоциирующую группу O-H .

С точки зрения современных представлений о строении атомов и химической связи, взаимное влияние атомов в молекулах обусловлено смещением электронной плотности от одних атомов к другим атомам. Это смещение, как вы уже знаете, происходит в направлении атомов с большей электроотрицательностью.

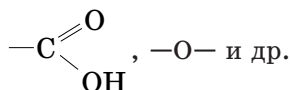
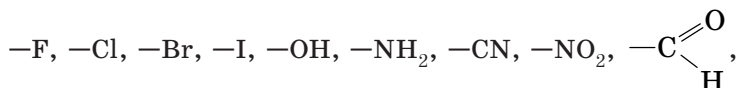
В трифторуксусной кислоте три атома фтора, обладающие самой большой электроотрицательностью, оттягивают к себе электронную плотность σ -связей C—F: возникающий на атоме углерода положительный заряд δ^+ обуславливает смещение электронной плотности от соседнего атома углерода и появлению на нем положительного заряда δ^+ ; это, в свою очередь, уменьшает смещение электронной плотности от атома углерода к атому кислорода, а в результате увеличивается полярность связи O—H и облегчается разрыв этой связи с образованием ионов H^+ .

Все вышеописанное можно показать структурной формулой, в которой смещение электронной плотности показано стрелками:



● *Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается буквой I.*

Атомы или группы атомов, электроотрицательность которых больше электроотрицательности атома углерода, в связях с ним оттягивают на себя электронную плотность и обладают **отрицательным индуктивным эффектом** —I (электроноакцепторы); к ним относятся:



Атомы и группы с меньшей электроотрицательностью отталкивают от себя электронную плотность в свя-

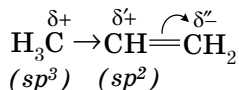
зях с углеродом и обладают **положительным индуктивным эффектом +I** (электронодоноры); к ним относятся:



Рассматривая индуктивный эффект, необходимо отметить, что атомы углерода, находящиеся в различных гибридных состояниях, имеют разную электроотрицательность:

Тип гибридизации	C(sp)	C(sp ²)	C(sp ³)
Электроотрицательность	3,2	2,8	2,5

Поэтому, например, в молекуле *пропена* $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ группа CH_3 проявляет положительный +I-эффект. При передаче индуктивного эффекта этой группы на двойную связь, в первую очередь, ее влияние испытывают электроны подвижной π -связи (смещение ее электронной плотности обозначают изогнутой стрелкой):



Другой разновидностью электронных эффектов является **мезомерный эффект** (см. 3.2.7).

Существование электронных эффектов приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах, что определяет реакционную способность молекулы.

Вопросы, упражнения и задачи

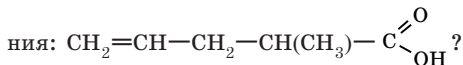
1. В какой из следующих молекул атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации:
а) C_2H_2 ; б) C_2H_4 ; в) C_6H_6 ; г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
2. Явление изомерии возможно для вещества, состав которого выражается формулой:
а) C_3H_6 ; б) C_3H_8 ; в) C_2H_4 ; г) C_2H_6 .

Выберите правильный ответ.

3. В каком из следующих соединений все атомы углерода находятся в одинаковом гибридном состоянии:



4. Чему равно число σ -связей в молекуле следующего соединения:



5. Напишите структурную формулу простейшего углеводорода с разветвленным углеродным скелетом, молекула которого содержит одну тройную связь. Сколько всего σ - и π -связей в молекуле этого углеводорода?

6. Напишите структурную формулу простейшего углеводорода, молекула которого содержит одну двойную и одну тройную связь. Сколько всего σ - и π -связей в этой молекуле?

7. Напишите структурную формулу простейшего углеводорода, в молекуле которого все три атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Сколько всего σ - и π -связей в этой молекуле?

8. При сгорании некоторой массы неизвестного углеводорода образовалось 3,92 л углекислого газа (н. у.) и 3,6 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и его массу (молекулярная и простейшая формулы углеводорода совпадают).

3.1.2. Классификация органических веществ. Гомологические ряды соединений

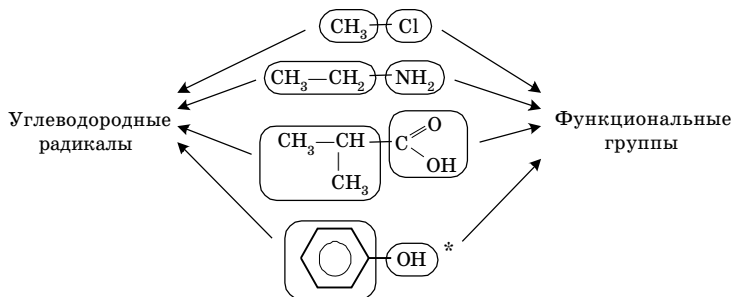
Большинство органических соединений можно рассматривать как производные углеводов, полученные замещением атомов водорода на так называемые функциональные группы.

● **Функциональная группа** — это группа атомов (или атом) неуглеводородного состава, определяющая принадлежность соединения к определенному классу и обуславливающая его важнейшие химические свойства.

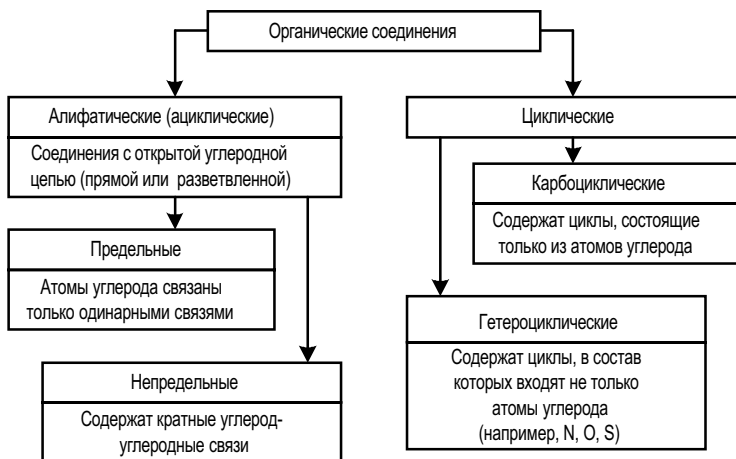
Остаток углеводорода, связанный с функциональной группой, называется **углеводородным радикалом**.

Таким образом, в простейшем случае органическое вещество можно представить формулой RX , где R — углеводородный радикал, а X — функциональная группа.

Например:

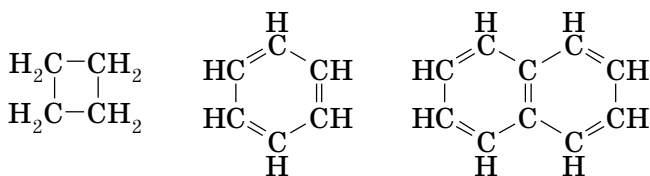


Ниже представлена схема, показывающая **классификацию органических веществ по строению углеводородного радикала**:

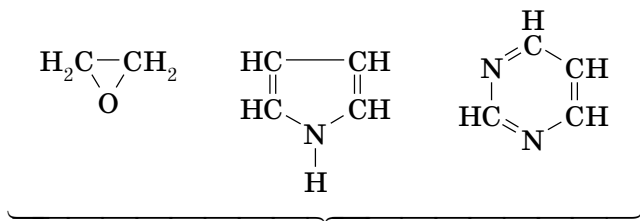


* В этой формуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ представляет собой циклический углеводородный радикал состава C_6H_5 . С соответствующим углеводородом вы познакомитесь в параграфе 3.2.7.

Например:

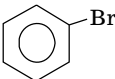
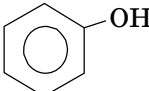
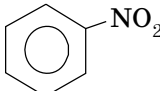


Карбоциклические органические соединения



Гетероциклические органические соединения

Классификация органических соединений по функциональным группам представлена в следующей таблице:

Функциональная группа		Название класса	Примеры веществ
Формула	Название		
—F, —Cl, —Br, —I, (—Hal)	Галогены	Галоген-производные УВ	CH_3Cl , 
—OH	Гидроксильная группа (гидроксил)	Спирты	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
		Фенолы	
—O—	Эфирная группа	Простые эфиры	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Карбонильная группа (карбонил)	Кетоны	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Альдегидная группа	Альдегиды	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{—H}$
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная группа (карбоксил)	Карбоновые кислоты	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{—OH}$
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \diagdown \\ \text{O—} \end{array}$	Сложно-эфирная группа	Сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{—O—C}_2\text{H}_5$
—NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$
—NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	
—SO ₃ H	Сульфогруппа	Сульфокислоты	$\text{CH}_3\text{—SO}_3\text{H}$
—SH	Меркапто-группа (сульфид-рильная группа)	Тиоспирты (тиолы)	$\text{CH}_3\text{—SH}$

Каждый класс органических соединений включает большое число веществ. Эти вещества образуют так называемые гомологические ряды.

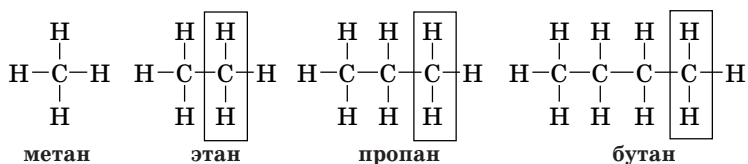
● **Гомологический ряд** — последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый член которой отличается от соседнего на постоянную структурную единицу — метиленовую группу $-\text{CH}_2-$.

Эта группа называется **гомологической разностью**.

Члены одного гомологического ряда являются по отношению друг к другу **гомологами**.

Состав всех членов данного гомологического ряда может быть выражен **общей формулой**.

Например, первыми членами гомологического ряда, который начинается углеводородом *метаном*, являются:



Общая формула этого ряда: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n \geq 1$.

Существует понятие «ближайшие гомологи». Это члены гомологического ряда, отличающиеся друг от друга на одну группу $-\text{CH}_2-$. Например, ближайшими гомологами *пропана* являются *этан* и *бутан*.

Члены гомологического ряда характеризуются сходными (но не всегда одинаковыми) химическими свойствами. Многие физические свойства (температуры кипения, температуры плавления и др.) в гомологических рядах изменяются закономерно. Например, температуры кипения *метана*, *этана*, *пропана* и *бутана* закономерно увеличиваются:

УВ	CH_4	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Т. кип.	$-161,5^\circ\text{C}$	-89°C	-42°C	$-0,5^\circ\text{C}$

Вопросы и упражнения

1. Установите соответствие между формулой вещества и формулой его ближайшего гомолога:

1) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	А) $\text{CHBr}=\text{CHBr}$
2) $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CHBr}$	Б) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$
3) $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	В) $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$
	Г) $\text{CHBr}=\text{CH}_2$
4) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CBr}=\text{CH}_2$	Д) $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CBr}=\text{CH}_2$
2. Напишите структурные формулы производных этана, относящихся к классу: а) спиртов; б) альдегидов; в) карбоновых кислот; г) первичных аминов.
3. Напишите структурные формулы ближайших гомологов следующих соединений:

а) CH_3COOH ;	б) CH_3OH ;	в) 
г) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$;	д) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$.	
4. Даны соединения: C_2H_2 ; C_3H_6 ; C_4H_8 ; C_5H_{12} ; C_6H_6 ; C_7H_{14} . Сколько из них являются гомологами по отношению друг к другу?
5. Классифицируйте следующие углеводороды по строению углерод-углеродной цепи:

а) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	б) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
в) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
6. Напишите структурные формулы всех простых эфиров и спиртов, имеющих состав $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
7. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов, имеющих состав $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.
8. Напишите структурную формулу гетероциклического соединения, имеющего состав $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$.
9. В каких гибридных состояниях находятся атомы углерода в карбонильной, карбоксильной и альдегидной группах?

3.1.3. Типы изомерии органических соединений

Существует достаточно много видов изомерии, но все их можно отнести к двум типам:

I. Структурная изомерия — явление существования изомеров, отличающихся химическим строением, т. е. порядком соединения атомов в молекулах.

II. Пространственная изомерия — явление существования изомеров, имеющих одинаковое химическое строение, но различную пространственную конфигурацию молекул, т. е. различающихся расположением атомов и атомных групп в пространстве.

Рассмотрим эти типы изомерии более подробно.

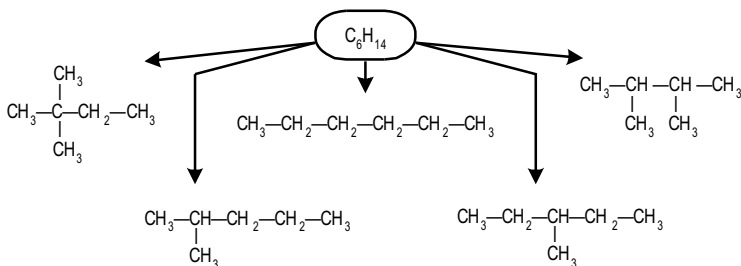
Структурная изомерия

Видами структурной изомерии являются:

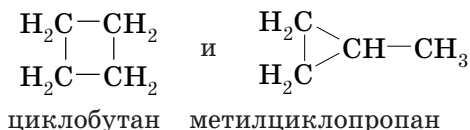
а) *Изомерия углерод-углеродной цепи (углеродного скелета)* — обусловлена различным порядком связи атомов углерода.

Рассмотренные в параграфе 3.1.1 изомеры состава C_4H_{10} — *н. бутан* и *изобутан* — являются примером этого вида изомерии.

С ростом числа атомов углерода в молекуле число изомеров цепи увеличивается. Если составу C_4H_{10} соответствует 2 изомера, то составу C_6H_{14} — уже 5 изомеров:

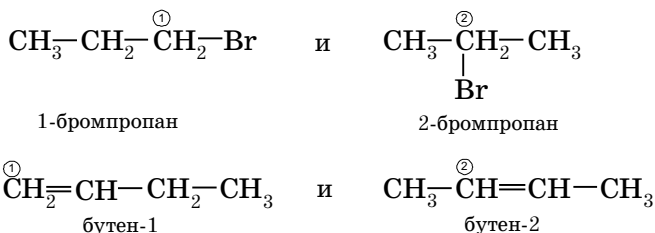


Изомерия цепи возможна и для циклических соединений. Например, изомерами являются:



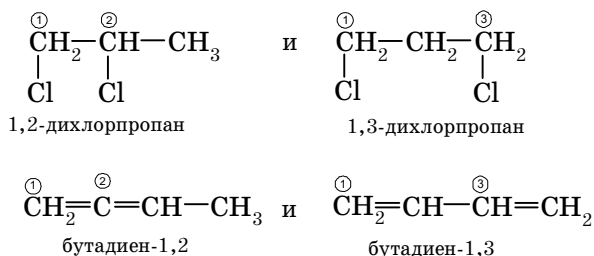
б) *Изомерия положения* — обусловлена различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете.

Например:



в) *Изомерия взаимного положения* — обусловлена различным взаимным расположением функциональных групп или кратных связей.

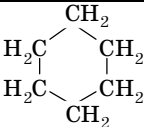
Например:



г) *Межклассовая изомерия* — изомерия веществ, принадлежащих к разным классам органических веществ.

Один из примеров этого вида изомерии приведен в 3.1.1: изомерами являются *этанол* $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ (класс спиртов) и *метоксиметан* $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ (класс простых эфиров).

Все важнейшие примеры межклассовой изомерии сведены в следующей таблице:

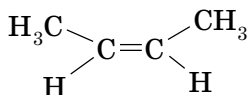
Классы	Общая формула	Примеры	
Алкены	C_nH_{2n}	C_6H_{12}	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Гексен-1
Цикло- алканы			 Циклогексан
Алкины	C_nH_{2n-2}	C_3H_4	$CH\equiv C-CH_3$ Пропин
Алкадиены			$CH_2=C=CH_2$ Пропадиен
Алканолаы	$C_nH_{2n+2}O$	$C_4H_{10}O$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ Бутанол-1
Простые эфиры			$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ Диэтиловый эфир (этоксииэтан)
Одно- основные карбоновые кислоты	$C_nH_{2n}O_2$	$C_4H_8O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)OH$ н-Бутановая кислота
Сложные эфиры карбоновых кислот			$CH_3-CH_2-C(=O)OCH_3$ Метилпропионат
Альдегиды	$C_nH_{2n}O$	C_3H_6O	$CH_3-CH_2-C(=O)H$ Пропаналь
Кетоны			$CH_3-C(=O)-CH_3$ Пропанон (ацетон)

Пространственная изомерия

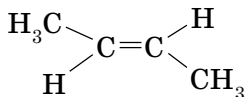
Пространственная изомерия называется также **стереоизомерией**. Одним из ее видов является **геометрическая изомерия**, или **цис,транс-изомерия**.

Цис, транс-изомерия возможна для соединений, содержащих двойную связь >C=C< . Если атомы или группы атомов, связанные с этими атомами углерода, неодинаковы, то возможно их различное расположение относительно плоскости π -связи.

Например, в молекуле *бутена-2* $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ с каждым sp^2 -гибридизованным атомом углерода связан один атом водорода и одна группа CH_3 . Их пространственное расположение может быть следующим:

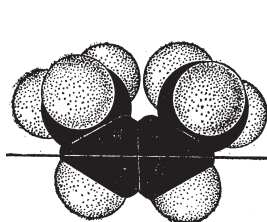


(a)

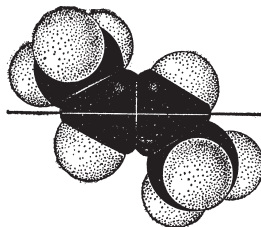


(6)

Изомер (а), в котором оба атома водорода находятся по одну сторону от двойной связи, — это *цис-изомер* (*цис-бутен-2*), а изомер (б), в котором атомы водорода находятся по разные стороны от двойной связи, — это *транс-изомер* (*транс-бутен-2*). На рис. 40 представлены модели этих изомеров (черным цветом показаны атомы углерода, серым — атомы водорода; прямые линии — проекции плоскости π -связи).



a



6

Рис. 40. Пространственные модели молекул *цис*-бутена-2 (а) и *транс*-бутена-2 (б)

Как и структурные изомеры, геометрические изомеры различаются по своим свойствам. Например, температура кипения *цис*-бутена-2 равна +3,7 °С, а *транс*-бутена-2 — +0,9 °С.

Переход *цис*- и *транс*-изомеров друг в друга возможен только при условии поворота вокруг двойной связи, для чего необходимо разорвать π -связь и затратить 263 кДж/моль. Поэтому *цис*- и *транс*-изомеры самопроизвольно друг в друга не превращаются.

Вопросы и упражнения

1. Установите соответствие между классами органических веществ, состав которых выражается одной и той же общей формулой:

1) алкены	А) алканолы
2) алкадиены	Б) алканы
3) простые диалкиловые эфиры	В) циклоалканы
4) предельные альдегиды	Г) предельные кетоны
	Д) алкины

2. Установите соответствие между парой изомеров и видом изомерии, который эта пара представляет:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ и $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{—COOH}$	А) изомерия цепи
2) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Б) межклассовая изомерия
3) $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	В) изомерия положения кратной связи
4) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Г) изомерия положения функциональной группы
	Д) пространственная изомерия

3. Приведите формулы четырех углеводородов, не имеющих изомеров.
4. Для каких из следующих углеводородов возможно существование в виде *цис*- и *транс*-изомеров:

а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$;	б) $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH—CH}_3$;
в) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3$;	г) $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$;
д) $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH=CH—C}_2\text{H}_5$?	

Напишите структурные формулы этих изомеров.

3.1.4. Типы реакций в органической химии

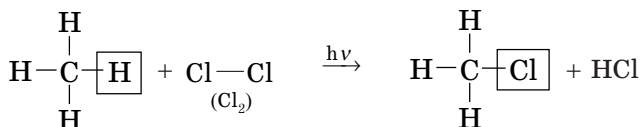
Любая реакция в органической химии протекает с участием органического вещества, которое называют **субстратом**, и (в большинстве случаев) неорганического вещества, которое называют **реагентом**. Изменения, происходящие с субстратом в ходе реакции, являются основой классификации реакций в органической химии.

Рассмотрим важнейшие типы реакций.

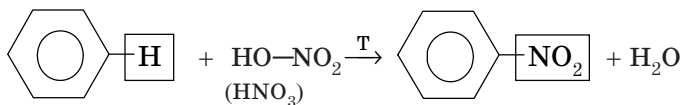
1. **Реакции замещения** — это реакции, при протекании которых атомы или группы атомов в молекулах органических веществ замещаются другими атомами или группами атомов.

Примерами реакций замещения являются:

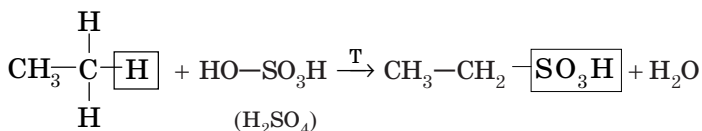
а) *галогенирование*



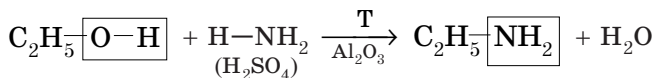
б) *нитрование*



в) *сульфирование*



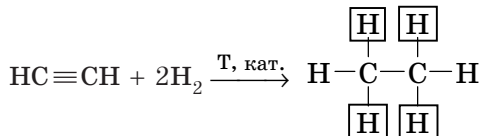
г) *аминирование*



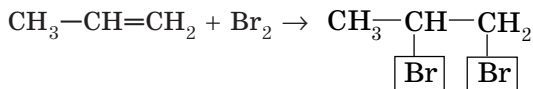
2. **Реакции присоединения** — это реакции, при протекании которых атомы или группы атомов, входящие в состав реагента, присоединяются к молекуле субстрата (органического вещества).

Примерами реакций присоединения являются:

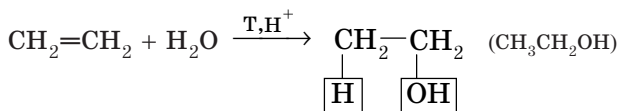
а) *гидрирование* — присоединение водорода H_2



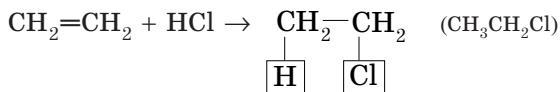
б) *галогенирование* — присоединение галогенов Hal_2



в) *гидратация* — присоединение воды H_2O



г) *гидрогалогенирование* — присоединение галогеноводородов $HHal$

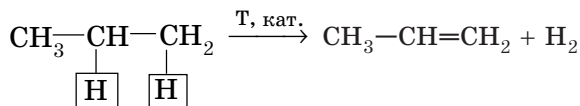


Как видно из приведенных примеров, реакции присоединения характерны для органических соединений, молекулы которых содержат кратные связи.

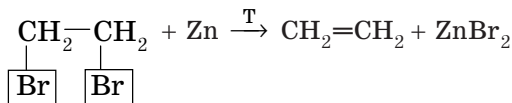
3. Реакции отщепления (элиминирования) — это реакции, при протекании которых от молекул органического вещества отщепляются некоторые атомы или группы атомов.

Примерами реакций отщепления являются:

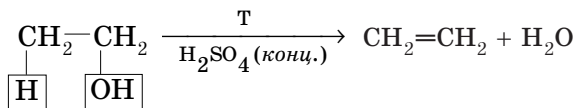
а) *дегидрирование* — отщепление водорода H_2



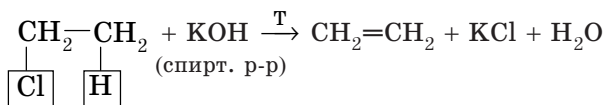
б) *дегалогенирование* — отщепление галогенов Hal_2



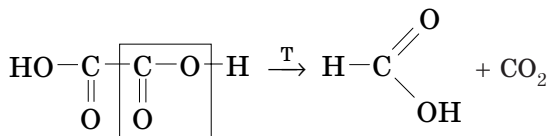
в) *дегидратация* — отщепление воды H_2O



г) *дегидрогалогенирование* — отщепление галогеноводородов HHal



д) *декарбоксилирование* — отщепление группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{O—} \end{array}$

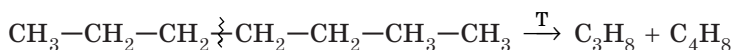


Обратите внимание, что в названиях всех реакций отщепления имеется приставка *де-*.

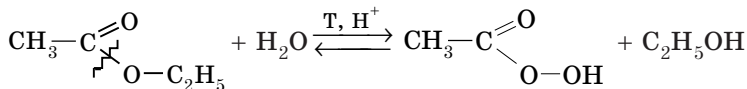
4. Реакции разложения — это реакции, в ходе которых исходное органическое вещество разлагается на более простые органические вещества (иногда среди продуктов реакции оказываются также неорганические вещества).

Примеры реакций разложения:

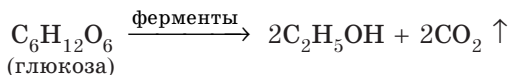
а) *крекинг* углеводородов (разложение УВ в результате разрыва связей C—C):



б) *гидролиз* (разложение под действием воды):



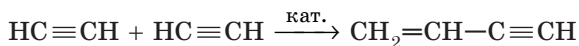
в) *брожение* (расщепление органических веществ под действием ферментов):



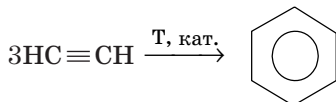
5. Реакции ди-, три-, полимеризации — это реакции, в ходе которых происходит соединение двух, трех или большого числа одинаковых молекул в одну, называемую соответственно димером, тримером или полимером, без образования побочных продуктов.

Примеры:

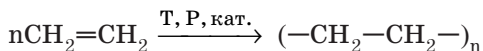
а) *димеризация*



б) *тримеризация*



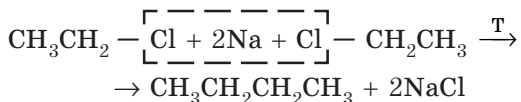
в) *полимеризация*



6. Реакции конденсации и поликонденсации — это реакции, при протекании которых происходит соединение двух или большего числа одинаковых или разных органических молекул друг с другом, сопровождающееся отщеплением каких-либо (как правило, неорганических) молекул.

Примеры:

а) *конденсация галогеналканов* (реакция Вюрца)

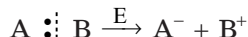


Образующиеся частицы $A^\cdot$ и $B^\cdot$, содержащие незапаренные электроны, называются *свободными радикалами*.

Гомолитическому разрыву подвергаются неполярные или малополярные ковалентные связи под действием тепловой или световой энергии.

Свободные радикалы обладают большой энергией, химически очень активны.

Ионные реакции — это реакции, идущие с *гетеролитическим разрывом ковалентных связей*, когда общая электронная пара остается с одной из ранее связанных частиц:



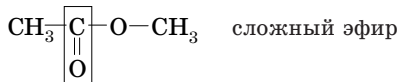
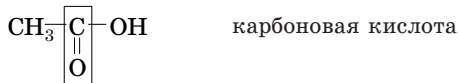
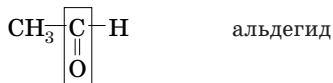
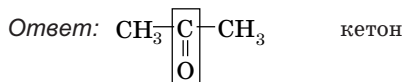
В результате такого разрыва связи получают заряженные частицы: *нуклеофильная* (A^-) и *электрофильная* (B^+).

Нуклеофильная частица (нуклеофил) — это частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном слое. За счет этой пары нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь (выступает в роли донора электронной пары).

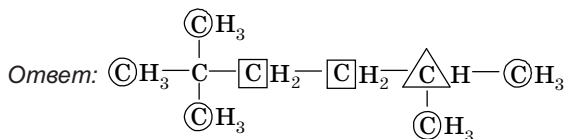
Электрофильная частица (электрофил) — это частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном слое. Электрофил предоставляет вакантную орбиталь для образования ковалентной связи, т. е. выступает в роли акцептора электронной пары.

Органические ионы отличаются от неорганических тем, что существуют только в момент реакции.

Задание № 1. Напишите структурные формулы 4-х веществ, содержащих карбонильную группу и относящихся к четырем различным классам органических соединений.



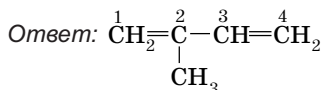
Задание № 2. Напишите структурную формулу углеводорода, молекула которого содержит 5 первичных, 2 вторичных, 1 третичный и 1 четвертичный атомы углерода.



C — первичные атомы; C — вторичные атомы;

$\triangle \text{C}$ — третичный атом; не выделен четвертичный атом.

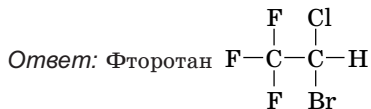
Задание № 3. Напишите структурную формулу углеводорода, содержащего четыре sp^2 -гибридизованных атома углерода и один sp^3 -гибридизованный атом углерода.



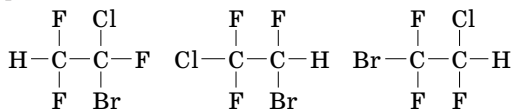
1, 2, 3, 4 — sp^2 -гибридизованные атомы;

не пронумерован sp^3 -гибридизованный атом.

Задание № 4. В медицине для ингаляционного наркоза используется вещество фторотан $\text{CF}_3 - \text{CHBrCl}$. Напишите его полную структурную формулу и полные структурные формулы не менее трех изомеров этого вещества.

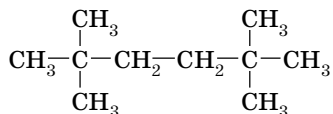


Изомеры:

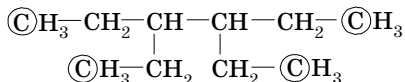


Задание № 5. Напишите структурные формулы двух изомеров состава $C_{10}H_{22}$, один из которых не содержит третичных атомов углерода, а второй содержит четыре первичных атома углерода.

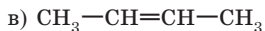
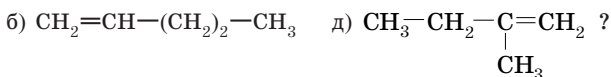
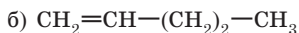
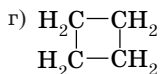
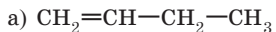
Ответ: Изомер, не содержащий третичных атомов углерода:



Изомер, содержащий 4 первичных атома углерода:



Задание № 6. Сколько видов структурной изомерии представлено формулами:

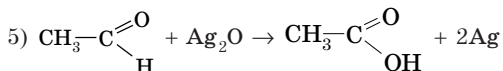
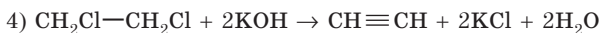
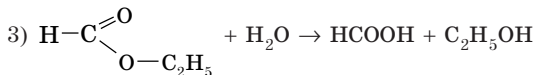
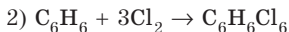
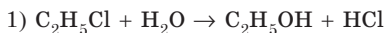


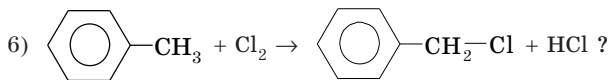
Ответ: Изомеры *а* и *в* представляют **изомерию положения двойной связи**.

Изомеры *б* и *д* представляют **изомерию углеродного скелета**.

Изомеры *а* и *г* представляют **межклассовую изомерию** (*а* — алкен; *г* — циклоалкан).

Задание № 7. К какому типу относятся следующие реакции:





Ответ: Реакции 1, 6 являются реакциями замещения. Реакция 2 относится к типу реакций присоединения; реакция 3 — разложения; реакция 4 — отщепления; реакция 5 — окисления.

Материал для повторения раздела 3.1

Важнейшие понятия

Органическая химия — химия углеводов и их производных.

Углеводороды — простейшие органические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода.

Производные углеводородов — продукты замещения атомов водорода в молекулах углеводородов другими атомами или группами атомов.

Витализм (от лат. *vitalis* — жизненный) — опровергнутое наукой учение, утверждавшее, что органические вещества могут синтезироваться только в живых организмах под действием особой «жизненной силы». Существовало в XVII—XIX вв.

Первое валентное состояние атома углерода — состояние, в котором sp^3 -гибридизованный атом углерода образует четыре σ -связи с четырьмя соседними атомами.

Второе валентное состояние атома углерода — состояние, в котором sp^2 -гибридизованный атом углерода образует две одинарные σ -связи и одну двойную связь ($\sigma + \pi$) с тремя соседними атомами.

Третье валентное состояние атома углерода — состояние, в котором sp -гибридизованный атом углерода образует одну одинарную σ -связь и одну тройную связь ($\sigma + \pi + \pi$) с двумя соседними атомами.

Химическое строение (структура) — порядок соединения атомов в молекуле.

Структурные формулы — формулы, показывающие химическое строение молекул.

Углеродный скелет молекулы — цепь из связанных друг с другом атомов углерода в данной молекуле.

Первичный атом углерода — крайний в углерод-углеродной цепи атом, связанный только с одним соседним атомом углерода.

Вторичный атом углерода — атом углерода, связанный с двумя соседними атомами углерода.

Третичный атом углерода — атом углерода, связанный с тремя соседними атомами углерода.

Четвертичный атом углерода — атом углерода, связанный с четырьмя соседними атомами углерода.

Изомерия — явление существования веществ, имеющих одинаковый состав, но различное строение или различную пространственную конфигурацию молекулы.

Изомеры — вещества, которые имеют одинаковый состав, но различное строение или различную пространственную конфигурацию молекул, а поэтому и разные свойства.

Индуктивный эффект — смещение электронной плотности по цепи σ -связей в сторону атомов с большей электроотрицательностью; является одним из важнейших электронных эффектов, обуславливающих взаимное влияние атомов в молекуле.

Функциональная группа — группа атомов (или атом) неуглеводородного состава (например: $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ и др.), определяющая принадлежность соединения к определенному классу и обуславливающая его важнейшие химические свойства.

Углеродородный радикал (R) — остаток углеводорода, связанный с функциональной группой.

Алифатические (ациклические) соединения — соединения с прямой или разветвленной цепью углеродных атомов.

Карбоциклические соединения — соединения, которые содержат циклы, состоящие только из атомов углерода.

Гетероциклические соединения — соединения, содержащие циклы, в состав которых входят не только атомы углерода, но и гетероатомы (N, O, S и др.).

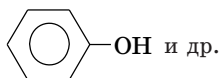
Предельные соединения — соединения, в которых атомы углерода связаны только одинарными связями ($\text{C}-\text{C}$).

Непредельные соединения — соединения, молекулы которых содержат кратные углерод-углеродные связи ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$).

Галогенпроизводные углеводородов — продукты замещения атомов водорода в молекулах УВ атомами галогенов ($\text{R}-\text{Hal}$).

Спирты — органические соединения, содержащие функциональную группу $-\text{OH}$, которая называется гидроксилем ($\text{R}-\text{OH}$).

Фенолы — органические соединения, содержащие функциональную группу $-\text{OH}$, связанную с бензольным ядром:



Простые эфиры — органические соединения, в которых эфирная группа $-\text{O}-$ связана с двумя углеводородными радикалами ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$).

Кетоны — органические соединения, в которых карбонильная группа $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ связана с двумя углеводородными радикала-

ми $\left(\begin{array}{c} \text{R—C—R'} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right).$

Альдегиды — органические соединения, молекулы которых содержат функциональную группу $\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, которая называется альдегидной группой (R—CHO).

Карбоновые кислоты — органические соединения, молекулы которых содержат функциональную группу $\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, которая называется карбоксильной группой (R—COOH).

Сложные эфиры — органические соединения, в которых сложнэфирная группа $\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ | \\ \text{O—} \end{array}$ связана с двумя углеводородными радикалами $\left(\begin{array}{c} \text{R—C=O} \\ | \\ \text{O—R'} \end{array} \right).$

Первичные амины — органические соединения, в молекулах которых аминогруппа —NH₂ связана с углеводородным радикалом (R—NH₂).

Нитросоединения — органические соединения, в молекулах которых нитрогруппа —NO₂ связана с углеводородным радикалом (R—NO₂).

Сульфокислоты (сульфоновые кислоты) — органические соединения, в молекулах которых сульфогруппа —SO₃H связана с углеводородным радикалом (R—SO₃H).

Тиоспирты (тиолы) — органические соединения, в молекулах которых меркаптогруппа (сульфгидрильная группа) —SH связана с углеводородным радикалом (R—SH).

Гомологический ряд — последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый член которой отличается от соседнего на группу —CH₂—, называемую гомологической разностью.

Гомологи — органические соединения, относящиеся к одному гомологическому ряду.

Структурная изомерия — явление существования изомеров, отличающихся химическим строением, т. е. порядком соединения атомов в молекулах. Важнейшими видами структурной изомерии являются: изомерия углеродного скелета, изомерия положения функциональных групп или кратных связей, межклассовая изомерия.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) — явление существования изомеров, имеющих одинаковый порядок соединения атомов в молекулах, но различное расположение атомов и атомных групп в пространстве. Одним из видов стереоизомерии является геометрическая, или *цис*-, *транс*-изомерия.

Субстрат — органическое вещество, вступающее в химическую реакцию.

Реагент — вещество (чаще неорганическое), реагирующее с субстратом.

Реакции замещения — реакции, в ходе которых атомы или группы атомов в молекулах субстрата замещаются атомами или группами атомов из молекул реагента. В научной литературе часто обозначают буквой S (от англ. *substitution* — замещение).

Реакции присоединения — реакции, в ходе которых происходит присоединение атомов или атомных групп из молекул реагента к кратным связям молекул субстрата (гидрирование — присоединение H_2 , галогенирование — присоединение Hal_2 , гидратация — присоединение H_2O и т. д.). В научной литературе часто обозначают буквой A (от англ. *addition* — присоединение).

Реакции отщепления (элиминирование) — реакции, в ходе которых от молекул субстрата отщепляются некоторые атомы или группы атомов (дегидрирование, дегидратация и т. д.). В научной литературе часто обозначаются буквой E (от англ. *elimination* — устранение).

Реакции разложения — реакции разложения субстрата на более простые органические вещества (крекинг углеводородов, гидролиз некоторых органических веществ и т. д.).

Реакции ди-, три-, полимеризации — реакции, в ходе которых происходит соединение двух, трех или большого числа одинаковых молекул (за счет разрыва в них π -связей) с образованием соответственно димеров, тримеров или полимеров.

Реакции конденсации и поликонденсации — реакции, в ходе которых происходит соединение двух или большего числа одинаковых или разных органических молекул друг с другом, в результате чего образуются молекулы более сложного состава (в случае поликонденсации — полимерные молекулы) и выделяется какой-либо побочный продукт (H_2O , HCl , NH_3 и др.).

Реакции окисления — это взаимодействие органических веществ с кислородом или другими окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Ag_2O и др.), сопровождающееся повышением степени окисления углерода.

Гомолитический разрыв ковалентной связи — разрушение ковалентной связи, в ходе которого общая электронная пара делится между двумя ранее связанными атомами: $A : B \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$. В результате образуются свободные радикалы.

Свободные радикалы — атомы или группы атомов, имеющие неспаренные электроны; обладают большой энергией, химически очень активны.

Радикальные реакции — реакции, протекающие с участием свободных радикалов, которые образуются при разрыве ковалентных связей в молекулах субстрата и реагента.

Гетеролитический разрыв ковалентных связей — разрушение ковалентной связи, в ходе которого общая электронная пара переходит к одному из двух ранее связанных атомов: $A : B \rightarrow [A:]^{-} + B^{+}$. В результате образуются анион (нуклеофильная частица) и катион (электрофильная частица).

Нуклеофил (нуклеофильный реагент) — частица, имеющая неподеленную пару электронов на внешнем электронном слое и выступающая в роли донора электронов.

Электрофил (электрофильный реагент) — частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном слое и выступающая в роли акцептора электронов.

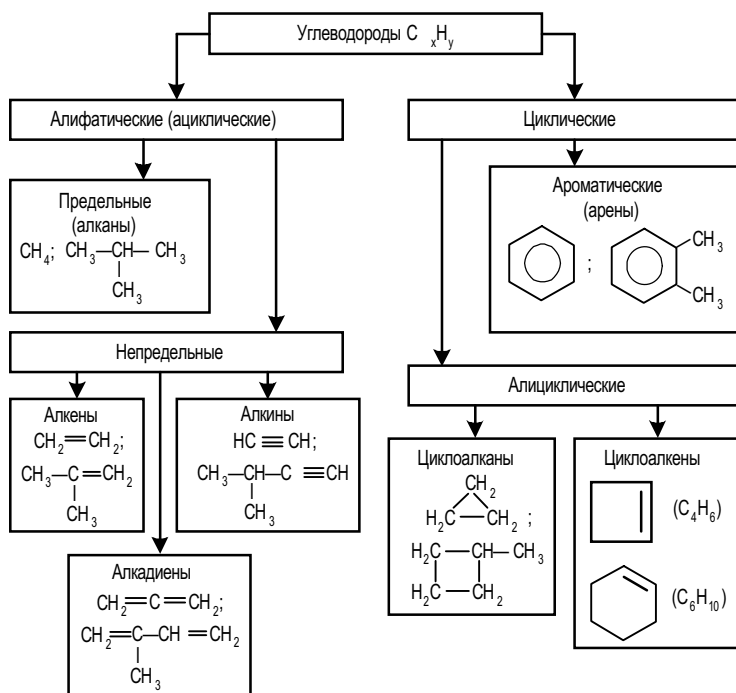
Ионные реакции — реакции, протекающие с участием ионов (нуклеофилов и электрофилов), которые образуются в результате гетеролитического разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

3.2. УГЛЕВОДОРОДЫ

3.2.1. Классификация углеводородов

К углеводородам C_xH_y относится обширная группа органических соединений. Лишь одно из них — метан CH_4 — содержит в молекуле один атом углерода. Молекулы всех остальных углеводородов имеют в своем составе связанные друг с другом атомы углерода, начиная с двух и кончая сотнями тысяч в высокомолекулярных углеводородах.

В следующей схеме представлены важнейшие типы углеводородов (УВ):



3.2.2. Алканы (парафины)

Определение, общая формула

● *Алканы — это УВ нециклического строения, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и связаны друг с другом только σ -связями.*

Общая формула алканов: $C_n H_{2n+2}$ ($n \geq 1$)

Одновалентные радикалы, которые получают при отнятии от молекул алканов одного атома водорода, называются **алкильными радикалами (алкилами)** и имеют общую формулу $C_n H_{2n+1}$. Название радикала производят от названия соответствующего алкана, заменяя окончание *-ан* на *-ил*.

Гомологический ряд алканов и алкилов

Алканы		Алкилы (алкильные радикалы)	
CH_4	метан	$-CH_3$	метил
CH_3-CH_3	этан	$-CH_2-CH_3$	этил
$CH_3-CH_2-CH_3$	пропан	$-CH_2-CH_2-CH_3$	пропил
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	бутан	$-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	бутил
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	пентан	$-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$	пентил (амил)
$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	гексан	$-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	гексил
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	гептан	$-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$	гептил
$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	октан	$-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	октил
$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	нонан	$-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$	нонил
$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	декан	$-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$	децил
$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	ундекан	$-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$	ундецил
$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	додекан	$-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3$	додецил

Пространственное строение молекул

Простейший алкан — метан CH_4 — имеет форму тетраэдра; для алканов с $n \geq 4$ характерно зигзагообразное строение (см. 3.1.1).

Длина связи C—C в алканах равна 0,154 нм (1 нанометр = 10^{-9} м).

Изомерия и номенклатура алканов и алкилов

Алканы	Алкилы
Изомерия цепи (начиная с n = 4)	Изомерия цепи (начиная с n = 3)
C_4H_{10} $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \text{н.бутан} \\ \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3 \\ \text{метилпропан (изобутан)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -CH_2-CH_2-CH_3 \\ \text{пропил} \\ \\ -\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3 \\ \text{изопропил} \end{array} \right\} C_3H_7$
C_5H_{12} $\left\{ \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \text{н.пентан} \\ \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3 \\ \text{метилбутан} \\ \text{(изопентан)} \\ \\ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \\ \text{диметилпропан} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \text{бутил} \\ -CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3 \\ \text{изобутил} \\ CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3 \\ \text{втор-бутил} \\ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} \\ \text{трет-бутил} \end{array} \right\} C_4H_9$
Один из изомеров декана $C_{10}H_{22}$: $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ C_2H_5}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ 2,5-диметил-3-этилгексан	Один из изомеров амила $-C_5H_{11}$: $-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ изоамил

Обратите внимание:

— углеводородные радикалы, являющиеся ответвлениями от главной цепи, перечисляются в названиях алканов в алфавитном порядке;

— нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца, ближе к которому находится ответвляющийся радикал;

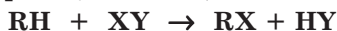
— приставка *изо-* используется в названиях алканов и алкилов, содержащих на конце группу $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-$.

Физические свойства

$\text{CH}_4 \dots \text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12} \dots \text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{34} \dots$
Газы (без запаха)	Жидкости (имеют запах)	Твердые вещества (без запаха)
Т. кип. и т. пл. увеличиваются		
В воде малорастворимы.		

Химические свойства

Химически алканы малоактивны. Наиболее характерны для них **реакции замещения**:

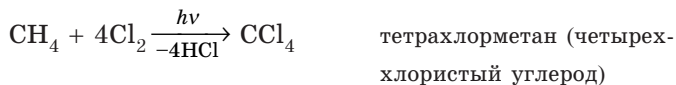


алкан реагент производное
 алкана

I. Реакции замещения

1. *Галогенирование* — замещение атомов водорода атомами галогенов.

Примером этого типа реакций является хлорирование метана:

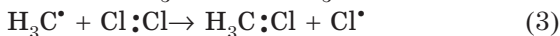
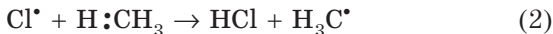


По своему механизму эти реакции представляют собой *свободнорадикальные цепные реакции*. Они начинаются стадией *инициирования*, в ходе которой под действием УФ-излучения ($h\nu$) происходит распад молекулы Cl_2 на два свободных радикала:

* В этом и следующих уравнениях формула побочного продукта реакций (в данном случае HCl) записывается со знаком минус под стрелкой, которая в уравнениях органических реакций используется вместо знака равенства.

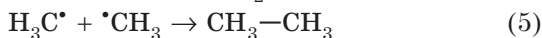


Затем происходит *рост цепи* (имеется в виду цепь превращений):



Далее многократно повторяются превращения (2) и (3).

В случае столкновения двух радикалов может происходить *обрыв цепи*:

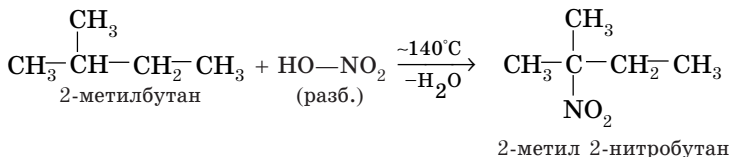


Высшие разветвленные алканы также подвергаются галогенированию. При этом *атомы галогенов замещают, прежде всего, атомы водорода у третичных атомов углерода, затем — у вторичных и в последнюю очередь — у первичных*. Это общее правило, справедливое и для других реакций замещения.

2. *Нитрование* — замещение атомов водорода нитрогруппой $-\text{NO}_2$. Нитрующий агент — азотная кислота HNO_3 ($\text{HO}-\text{NO}_2$).

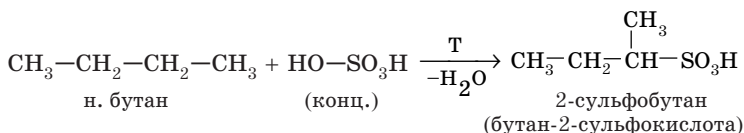
Обычно нитрование алканов осуществляется разбавленной HNO_3 при температуре около 140°C . Этот способ нитрования был открыт русским химиком М.И. Коноваловым в 1888 г. и вошел в органическую химию как «**реакция Коновалова**». Это первая из так называемых *именных реакций*, с которыми мы будем знакомиться при изучении органической химии.

Пример нитрования:



Общее название продуктов нитрования алканов — *нитроалканы*.

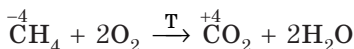
3. *Сульфирование* — замещение атомов водорода сульфогруппой $-\text{SO}_3\text{H}$. Сульфирующий агент — концентрированная серная кислота H_2SO_4 ($\text{HO}-\text{SO}_3\text{H}$). Продуктами реакций являются *сульфоалканы* (или *алкансульфокислоты*); например:



II. Реакции окисления

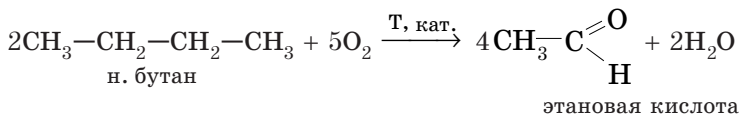
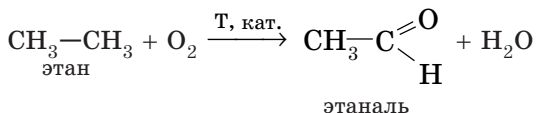
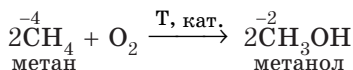
1. Полное окисление (горение)

Алканы горят на воздухе с выделением большого количества тепла. Поэтому природный газ, главным компонентом которого является метан CH_4 , используется в быту и в промышленности в качестве высококалорийного топлива:



2. Неполное каталитическое окисление кислородом воздуха.

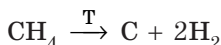
При окислении алканов на марганцевых катализаторах при температуре около 200°C образуются различные кислородсодержащие соединения — спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты; например:

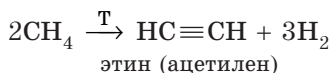


Алканы **не окисляются** такими сильными окислителями, как перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и даже хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и конц. H_2SO_4).

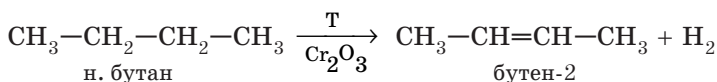
III. Реакции дегидрирования и дегидроциклизации

При дегидрировании простейшего алкана — метана — в зависимости от условий образуются либо *свободный углерод* (в виде сажи), либо простейший алкин — *этин*:

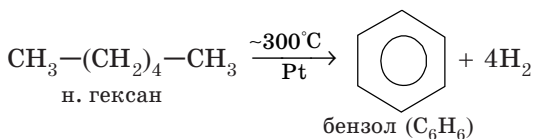




При дегидрировании гомологов метана в присутствии катализаторов образуются *алкены*; например:

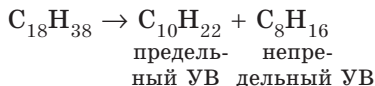


Дегидрирование алканов с $n \geq 6$ при определенных условиях может сопровождаться циклизацией с образованием ароматических УВ (бензола и его гомологов):

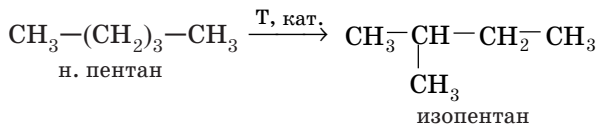


IV. Реакции крекинга алканов

При высокой температуре (350–700 °C) с участием катализаторов или без них алканы с достаточно большим числом атомов углерода в молекулах расщепляются на более простые УВ (предельные и непредельные), например:

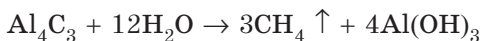


V. **Изомеризация** — превращение одного изомера в другой изомер; например:

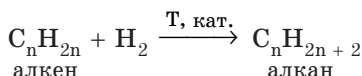


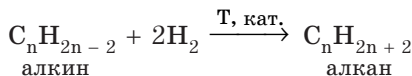
Способы получения

Лабораторный способ получения метана — гидролиз карбида алюминия:

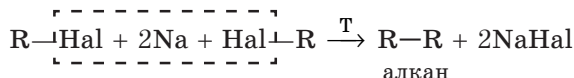


Гомологи метана образуются при гидрировании алкенов и алкинов:

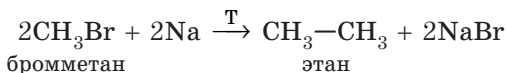




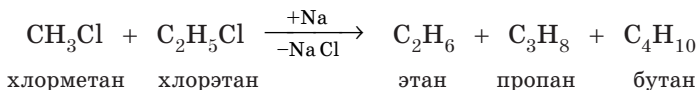
Интересной реакцией получения алканов является конденсация галогеналканов $\text{R}-\text{Hal}$ при взаимодействии с натрием. Атомы натрия отрывают атомы галогенов от $\text{R}-\text{Hal}$, и образующиеся радикалы соединяются попарно. В результате получается алкан с удвоенным числом атомов углерода:



Эта реакция называется **реакцией Вюрца** (по имени французского химика, открывшего ее в 1855 г.). Пример реакции Вюрца:

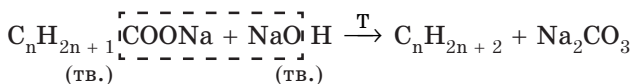


Если в реакции Вюрца участвует смесь двух галогеналканов, то среди продуктов можно обнаружить три различных алкана; например:

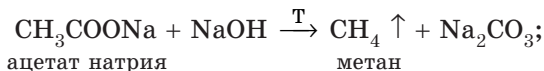


Метан и его гомологи можно получать также:

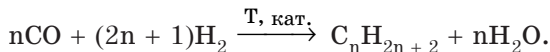
а) сплавлением солей карбоновых кислот с твердыми щелочами:



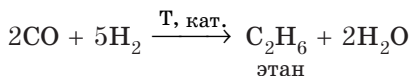
Например:



б) синтезом на основе водяного газа (смесь CO и H_2):



Например:



Применение алканов и их производных в медицине

Вазелин — смесь жидких и твердых алканов до C_{25} ; применяется как основа лекарственных мазей.

Парафин — смесь твердых алканов C_{18} — C_{35} , белая масса без запаха; в медицине используется для физиотерапевтических процедур (парафинолечение).

Широко применяются в медицине галогенпроизводные алканов.

Хлороформ (трихлорметан) $CHCl_3$ — бесцветная жидкость с характерным запахом (т. кип. $61^\circ C$); применяется (правда, в последнее время редко) для общего наркоза.

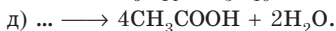
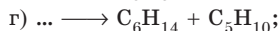
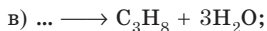
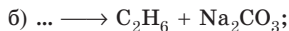
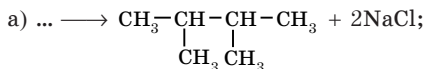
Йодоформ (трийодметан) CHI_3 — твердое вещество (т. пл. $119^\circ C$); используется как антисептическое перевязочное средство.

Перфторалканы (фторуглероды) — УВ, в которых все атомы водорода замещены на атомы фтора (например, перфторгептан $CF_3(CF_2)_5CF_3$) — обладают аномально высокой способностью растворять газы, в том числе O_2 , CO_2 , что позволяет использовать их в качестве искусственной крови.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите структурные формулы и названия всех изомерных алканов с молекулярной массой 100.
2. Предложите 5 способов получения н-бутана. Напишите уравнения реакций, назовите исходные вещества.
3. Напишите структурные формулы и названия двух изомеров декана, один из которых не содержит третичных атомов углерода, а второй содержит 4 первичных атома углерода.
4. Используя общую формулу алканов C_nH_{2n+2} , напишите в общем виде уравнение реакции полного сгорания алканов.
5. При прокаливании 41 г смеси, состоящей из ацетата натрия и избытка гидроксида натрия, выделился газ, который при взаимодействии с хлором на свету образовал 11,95 г хлороформа (выход последнего составил 60%). Какова массовая доля ацетата натрия в исходной смеси?

6. Допишите левые части уравнений, назовите вступающие в эти реакции органические вещества:



7. Напишите структурные формулы каких-либо производных алканов, содержащих следующие алкильные радикалы: амил, изопропил, децил, втор-бутил, трет-бутил, изобутил, изогексил.

8. С какой целью осуществляется крекинг при переработке нефти?

9. Определите молекулярную формулу алкана, если на полное сгорание 0,2 моль этого вещества требуется 22,4 л кислорода (при н. у.).

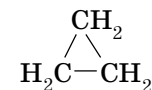
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующую цепь превращений: этан $\rightarrow$ бромэтан $\rightarrow$ бутан $\rightarrow$ уксусная кислота $\rightarrow$ ацетат калия $\rightarrow$ метан $\rightarrow$ ацетилен.

3.2.3. Циклоалканы (циклопарафины)

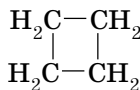
Определение, общая формула, простейшие представители

● **Циклоалканы (циклопарафины)** — насыщенные углеводороды, молекулы которых содержат цикл из трех и более атомов углерода.

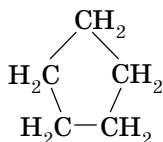
Общая формула: C_nH_{2n} ($n \geq 3$).



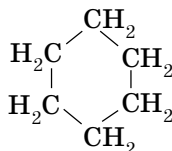
циклопропан



циклобутан



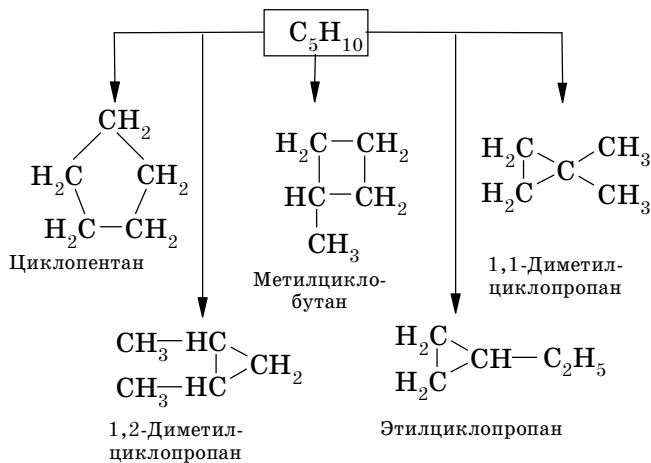
циклопентан



циклогексан

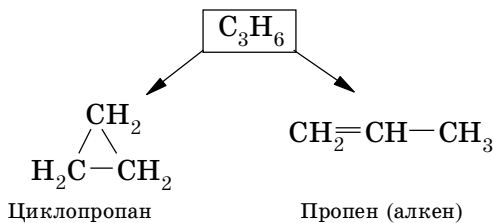
Изомерия и номенклатура

Изомерия цепи

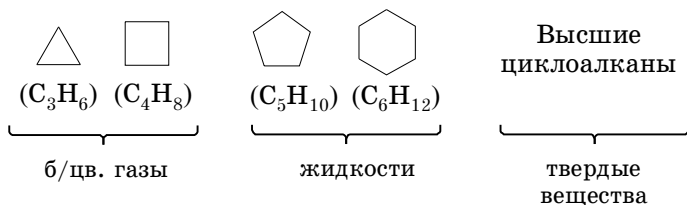


Межклассовая изомерия

Циклоалканы изомерны алкенам.



Физические свойства



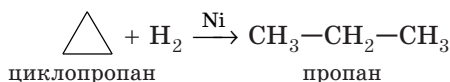
Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

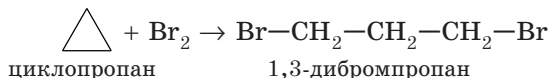
Малые циклы (C_3 , C_4) неустойчивы и легко разрушаются. Обычные циклы (C_5 — C_7) очень устойчивы и не склонны к разрыву в химических реакциях. Для малых циклов характерны **реакции присоединения** (сходство с алкенами); для обычных циклов — **реакции замещения** (сходство с алканами).

I. Реакции присоединения

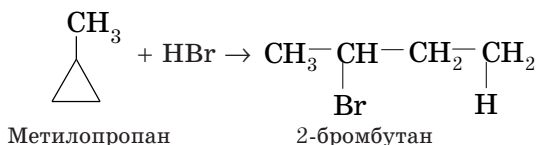
1. Гидрирование (образуются алканы)



2. Галогенирование (образуются дигалогеналканы)

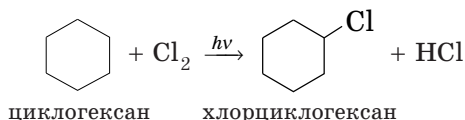


3. Гидрогалогенирование (образуются галогеналканы)

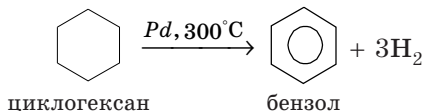


II. Реакции замещения

Галогенирование (образуются галогенциклоалканы)

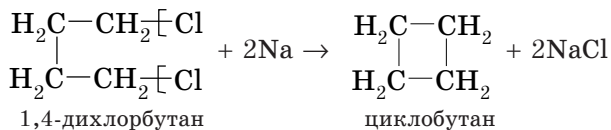


III. Реакции дегидрирования (образуются ароматические УВ)

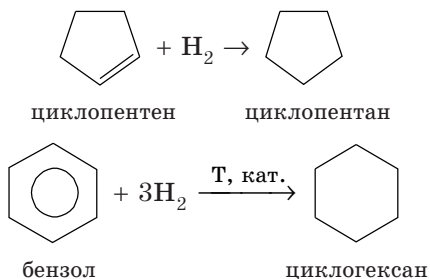


Способы получения

1. Циклизация дигалогеналканов при взаимодействии с металлическим натрием (аналогия с реакцией Вюрца!). Таким способом получают, в основном, 3- и 4-членные циклы:



2. Гидрирование циклоалкенов и ароматических УВ



3.2.4. Алкены (олефины, этиленовые УВ)

Определение, общая формула

Алкены — важнейшие представители непредельных УВ.

● Алкены — это углеводороды нециклического строения, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и связаны друг с другом двойной связью.

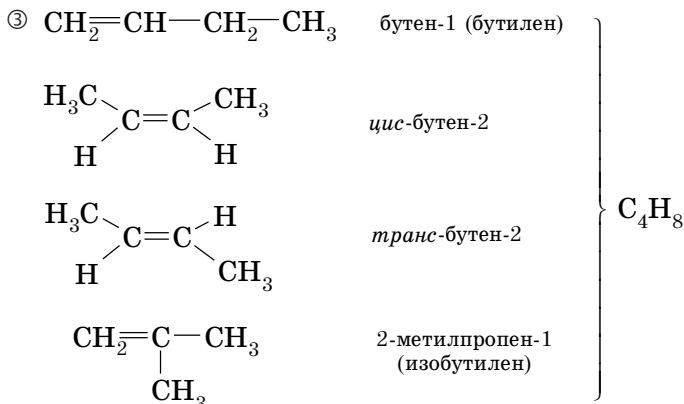
Длина связи $\text{C}=\text{C}$ равна 0,133 нм, т. е. меньше, чем длина одинарной связи $\text{C}-\text{C}$.

Общая формула алкенов: C_nH_{2n} ($n \geq 2$).

О пространственном строении простейшего алкена — этена — см. 3.1.1.

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

- ① $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен (этилен)*; радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ винил
 ② $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$; радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
 пропен (пропилен) аллил



Типы изомерии: а) изомерия цепи;
 б) изомерия положения двойной связи;
 в) *цис*-, *транс*-изомерия;
 г) межклассовая изомерия
 (см. Циклоалканы).

Физические свойства

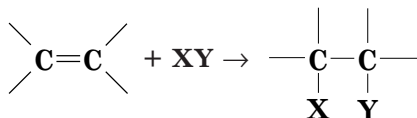
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_5\text{H}_{10} \dots \text{C}_{16}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{34} \dots$
газы	жидкости	твердые вещества

Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Входящая в ее состав π -связь легко разрушается, и по месту разрыва могут присоединяться различные реагенты. Таким образом, для алкенов наиболее характерны **реакции присоединения**:

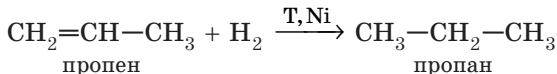
* Название алкена производится от названия алкана с тем же числом атомов углерода путем замены окончания *-ан* на окончание *-ен* или *-илен*.



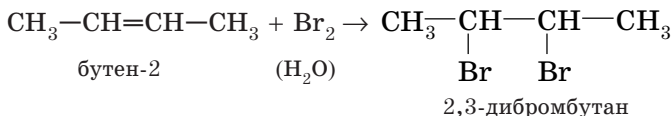
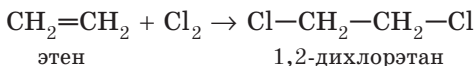
1. Реакции присоединения

1. Гидрирование (образуются алканы)

Катализаторами гидрирования являются обычно Pt или Ni, в которых водород растворяется и диссоциирует на атомы ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$).

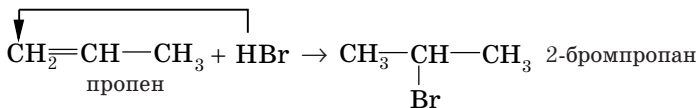
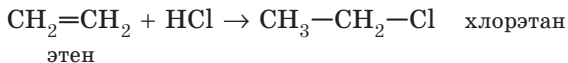


2. Галогенирование (образуются дигалогеналканы)



Реакция с бромной водой (р-р Br_2 в H_2O) является *качественной реакцией на алкены и другие непредельные УВ* (бромная вода обесцвечивается).

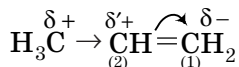
3. Гидрогалогенирование (образуются галогеналканы)



Последняя реакция протекает в соответствии с **правилом Марковникова**: при присоединении молекул типа HX к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи (т. е. к атому C, связанному с большим числом атомов H).

Сформулированное русским химиком В. В. Марковниковым в 1869 г. правило о присоединении по двойной

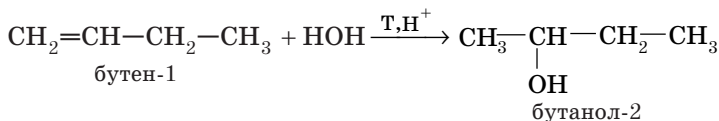
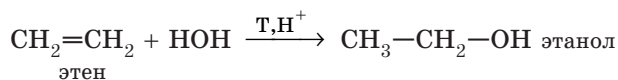
связи объясняется смещением электронной плотности в молекулах несимметричных алкенов (см. 3.1.1):



Более гидрогенизированный атом С (1) имеет частичный отрицательный заряд, поэтому он и подвергается атаке протона H^+ .

4. *Гидратация* (образуются предельные одноатомные спирты, т. е. алканолаы).

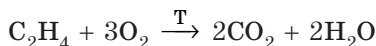
Присоединение воды к несимметричным алкенам также происходит по правилу Марковникова.



II. Реакции окисления

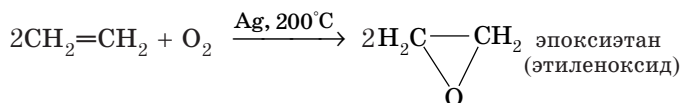
1. Горение (полное окисление)

Алкены, как и алканы, горят на воздухе с образованием углекислого газа и воды; например:



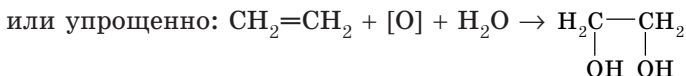
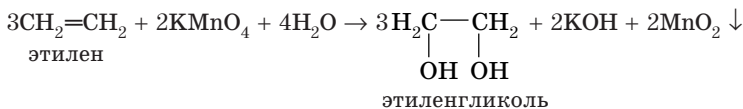
2. Неполное каталитическое окисление

При окислении алкенов кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора образуются оксиды алкенов:



3. Окисление перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде (реакция Вагнера).

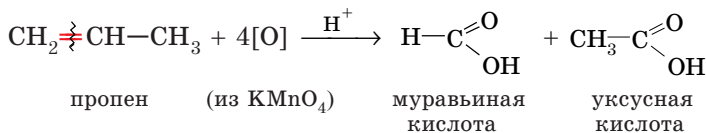
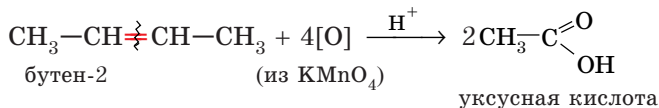
В отличие от алканов, алкены окисляются раствором KMnO_4 . Если реакция происходит при $\text{pH} \geq 7$, то продуктами окисления являются двухатомные спирты (*алкандиолы*, или *гликоли*):



Используется как *качественная реакция на алкены и другие непредельные УВ* (р-р KMnO_4 обесцвечивается).

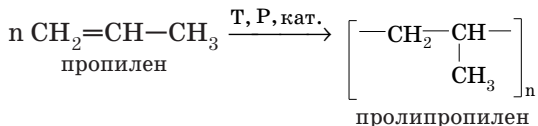
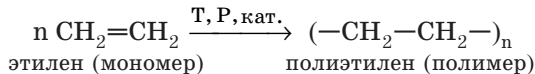
4. Окисление перманганатом калия в кислой среде

Если реакция между алкеном и раствором KMnO_4 происходит в кислой среде, то происходит окислительное расщепление двойной связи и образовавшиеся «осколки» молекулы алкена окисляются до карбоновых кислот:



III. Реакции полимеризации

Наличие в молекулах алкенов π -связей обуславливает способность этих молекул соединяться друг с другом с образованием соединений с высокой молекулярной массой, которые называются *высокомолекулярными соединениями* (ВМС), или *полимерами*.



Число « n » показывает число повторяющихся структурных звеньев в молекуле полимера и называется *степенью полимеризации*. Это число может быть равно десяткам и сотням тысяч.

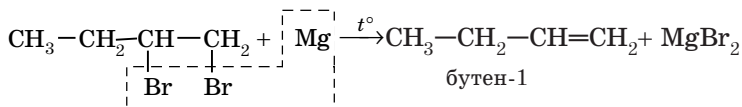
Способы получения

Реакции присоединения, характерные для алкенов, при определенных условиях могут протекать и в обратном направлении. Протекая в обратном направлении, они являются реакциями отщепления, а в результате этих реакций образуются алкены.

1. *Дегидрирование алканов* (см. химические свойства алканов в 3.2.2.)

2. *Дегалогенирование дигалогеналканов*

Для отщепления атомов галогенов от дигалогеналканов используются магний или цинк:

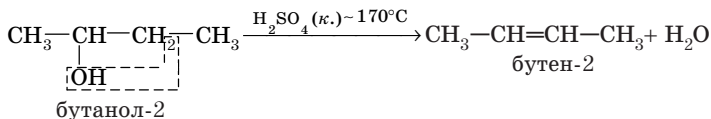
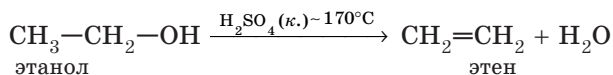


1,2-дибромбутан

(2 атома галогена должны находиться у соседних атомов углерода.)

3. *Дегидратация спиртов (алканолов).*

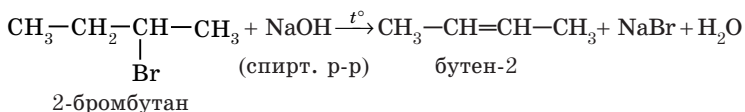
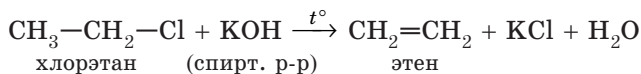
В качестве водоотнимающего средства при дегидратации спиртов используется концентрированная серная кислота.



Последняя реакция протекает в соответствии с **правилом Зайцева**: При отщеплении молекул типа HX атом водорода отрывается от менее гидрогенизированного соседнего атома углерода.

4. *Дегидрогалогенирование галогеналканов*

Для отщепления HNaI от молекул галогеналканов используется спиртовой раствор щелочи (NaOH или KOH):



Применение производных алкенов в медицине

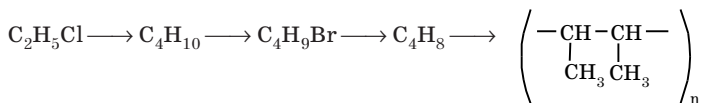
В медицине находят применение полимеры, получаемые из этилена и его производных.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — продукт полимеризации этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — используется в медицине в качестве упаковочного материала; из него изготавливают также некоторое медицинское оборудование.

Политетрафторэтилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ — продукт полимеризации 1,1,2,2-тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ — применяется для изготовления протезов органов человека и изделий, контактирующих с кровью, поскольку является химически инертным, обладает большой прочностью и не вызывает образования тромбов.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите структурные формулы и названия всех углеводородов, имеющих состав C_5H_{10} .
2. Напишите структурную формулу и название простейшего алкена, содержащего четвертичный атом углерода.
3. Какой из следующих алкенов существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров: а) 2,3-диметилбутен-2; б) гексен-1; в) 3,4-диэтилгексен-3; г) пентен-2? Напишите структурные формулы этих изомеров.
4. При взаимодействии этилена с кислородом в зависимости от условий могут протекать, как минимум, три различные реакции. Напишите уравнения этих реакций, назовите продукты реакций.
5. Углеводород «А» тяжелее воздуха; при дегидрировании образует соединение «В», которое немного легче воздуха. «В» при определенных условиях превращается в вещество «С», имеющее тот же качественный и количественный состав, что и «В», но отличается, в частности, тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Приведите формулы и названия веществ «А», «В», «С». Напишите уравнения упомянутых реакций.
6. Предложите способ превращения бутена-1 в бутен-2. Напишите уравнения реакций. В соответствии с какими правилами протекают эти реакции?
7. Используя структурные формулы, напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



8. Чему равен объем воздуха, необходимый для сжигания 1,4 л этилена? (Измерения объемов происходили при одинаковых условиях.)
9. 6 л смеси алкена с избытком водорода пропустили над нагретым платиновым катализатором. Объем смеси уменьшился до 3,2 л. При пропускании той же смеси через избыток бромной воды масса склянки с бромной водой увеличилась на 7 г. Определите формулу алкена. (Объемы всех газов измерялись при н. у.)

3.2.5. Алкадиены

Определение, общая формула, классификация

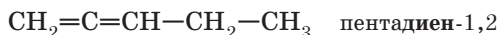
● *Диеновые УВ (алкадиены) — это УВ, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи.*

Общая формула алкадиенов: C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$)

В зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекулах алкадиены делятся на три типа:

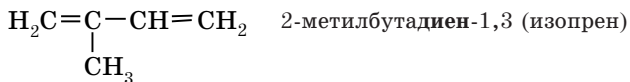
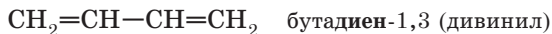
1. *Диены с кумулированными связями*

Две двойные связи находятся у одного атома углерода. Например:



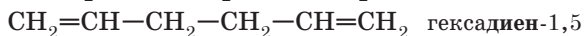
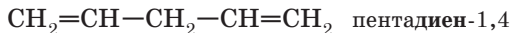
2. *Диены с сопряженными связями*

Две двойные связи разделены одной одинарной связью. Например:



3. *Диены с изолированными связями*

Двойные связи разделены более, чем одной одинарной связью. Например:



Строение бутадиена-1,3. Понятие о сопряжении

Алкадиены с сопряженными связями отличаются по химическим свойствам как от алкенов, так и от других типов алкадиенов. Особенности химического поведения этих соединений объясняются эффектом **сопряжения**. Этим термином обозначается **образование единого электронного облака** в результате взаимного перекрывания четырех негибризованных p -облаков (по одному от каждого из 4-х атомов углерода, связанных двойными связями).

Простейшим диеном с сопряженными связями является бутадиен-1,3 (дивинил). Все четыре атома углерода в его молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому все образуемые ими σ -связи лежат в одной плоскости. Негибризованные p -облака располагаются перпендикулярно этой плоскости и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания (рис. 41). При перекрывании четырех p -облаков происходит образование единого π -электронного облака. Этот тип сопряжения называется **π, π -сопряжением**, так как взаимодействуют орбитали π -связей. В сопряженной системе электронная плотность π -связей **делокализована**, т. е. распределена по всей сопряженной системе.

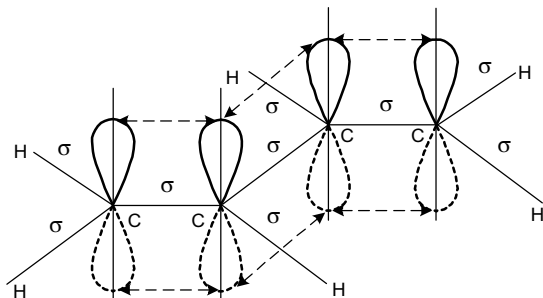
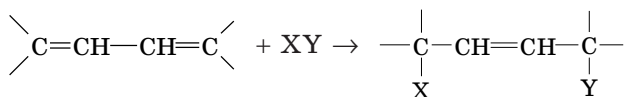


Рис. 41. Образование единого π -электронного облака в молекуле бутадиена-1,3

Химические свойства

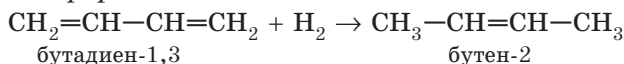
Наибольшее значение имеют диены с сопряженными связями, так как они являются сырьем для получения каучуков. В химическом поведении этих диенов есть особенности, обусловленные наличием в их молекулах со-

проявления. Для них характерны **реакции присоединения** по концам системы сопряженных связей и образование двойной связи между срединными атомами углерода (так называемое **1,4-присоединение**):

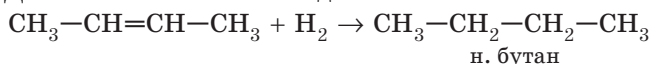


I. Реакции присоединения

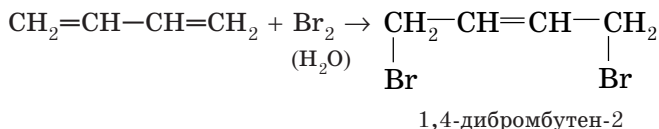
1. Гидрирование



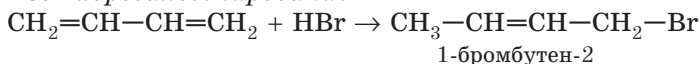
Далее возможна 2-я стадия:



2. Галогенирование

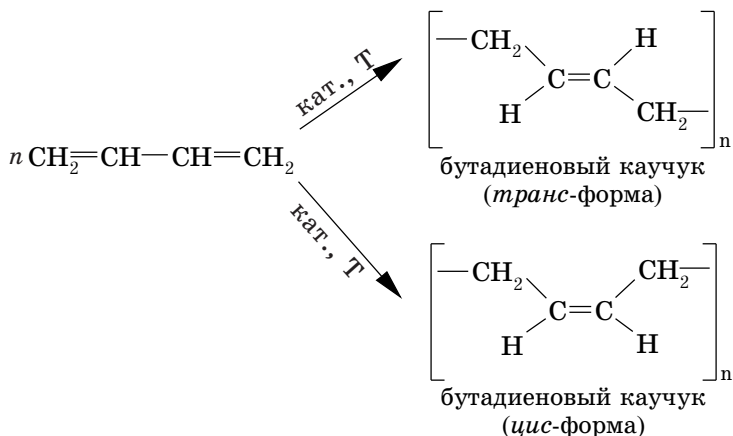


3. Гидрогалогенирование



II. Реакции полимеризации

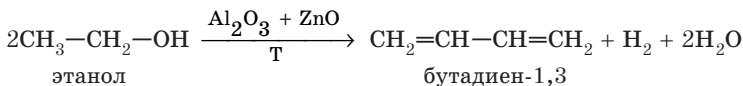
Главная область применения сопряженных алкадиенов — получение *синтетических каучуков*.



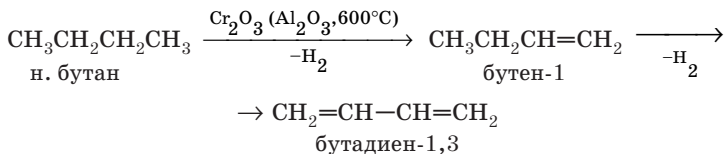
Способы получения важнейших алкадиенов — мономеров для получения каучуков

Бутадиен-1,3 (дивинил)

1. Дегидрирование и дегидратация этанола*

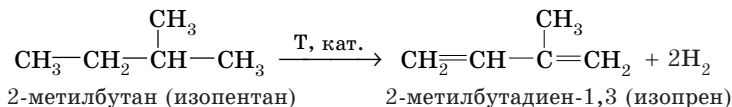


2. Дегидрирование н. бутана



Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

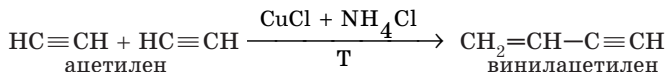
Дегидрирование 2-метилбутана



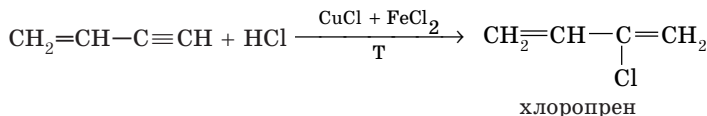
Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)

Димеризация ацетилена и гидрохлорирование образующегося винилацетилена

1-я стадия:



2-я стадия:



Каучуки

Диеновые УВ полимеризуются и сополимеризуются с различными виниловыми мономерами с образованием каучуков, из которых в процессе вулканизации получают разнообразные сорта резин.

* Этот способ получения бутадиена был разработан в 1926–1928 гг. советским химиком С.В. Лебедевым. Полимеризацией бутадиена им же был получен синтетический каучук.

Мономеры для получения каучука	Формула каучука	Название каучука
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	бутадиеновый
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-метил- бутадиен-1,3 (изопрен)	$\left[-\text{C}_2\text{H}-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	изопреновый (аналогичное строение имеет натуральный каучук)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	хлоропреновый
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3 +  стирол	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right]_n$	бутадиенстирольный

3.2.6. Алкины (ацетиленовые УВ)

Определение, общая формула

● **Алкины** — это нециклические УВ, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации и связаны друг с другом тройной связью (длина связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ — 0,120 нм).

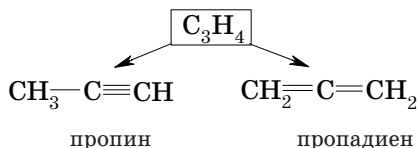
Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 2$)

О пространственном строении простейшего алкина — этина — см. 3.1.1.

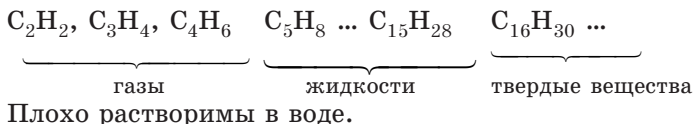
Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

- ① $\text{HC}\equiv\text{CH}$ **этин** (ацетилен); радикал $\text{HC}\equiv\text{C}-$ **этинил**
 ② $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ **пропин** (метилацетилен)
 ③ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ **бутин-1** (этилацетилен)
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ **бутин-2** (диметилацетилен) } C_4H_6
 ④ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ **пентин-1**
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ **пентин-2** } C_5H_8
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ **3-метилбутин-1**

Типы изомерии: а) изомерия цепи;
 б) изомерия положения тройной связи;
 в) межклассовая изомерия между алкинами и алкадиенами:

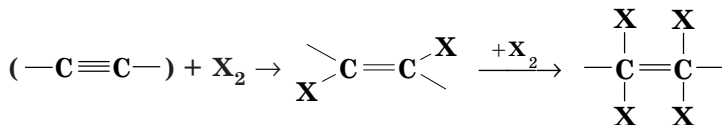


Физические свойства



Химические свойства

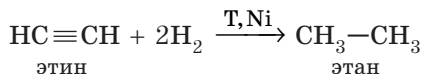
Для алкинов, как и для алкенов, характерны **реакции присоединения**. Так как тройная связь содержит две π -связи, реакции присоединения к алкинам могут происходить в две стадии:



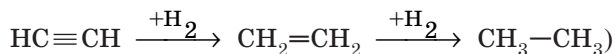
Присоединение реагентов типа HX к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

I. Реакции присоединения

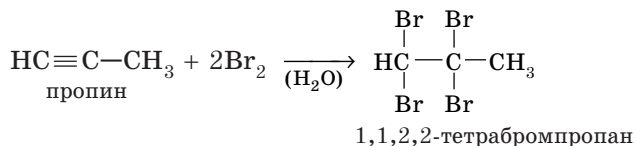
1. Гидрирование (конечный продукт — алканы)



(или постадийно:

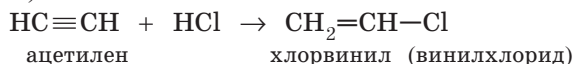


2. Галогенирование (конечный продукт — тетрагалогеналканы)

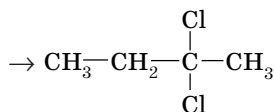
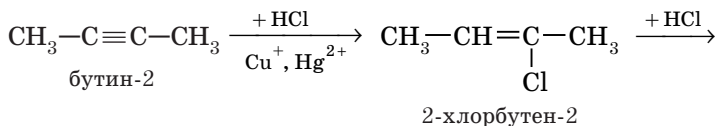
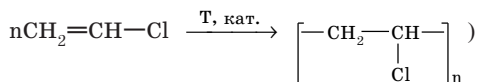


(Качественная реакция; бромная вода обесцвечивается.)

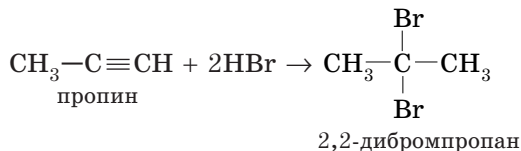
3. Гидрогалогенирование (конечный продукт — дигалогеналканы)



(Полимеризацией хлорвинила получают широкоприменяемый полимер — полихлорвинил, или поливинилхлорид:



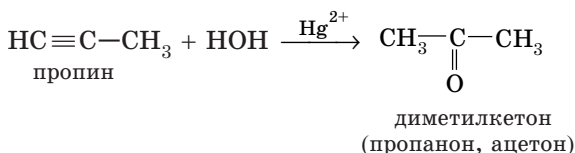
2,2-дихлорбутан



4. Гидратация

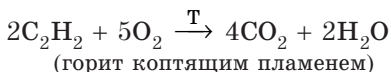
Это одна из важнейших реакций алкинов, которая была открыта русским химиком М. Г. Кучеровым (1881 г.) и носит его имя (**реакция Кучерова**).

Гидратация алкинов протекает в присутствии катализаторов — сульфата ртути HgSO_4 и серной кислоты. На первой стадии реакции образуется неопределенный спирт, у которого OH -группа связана с атомом углерода при двойной связи. Такая структура является неустойчивой и изомеризуется в более стабильные карбонильные соединения (*ацетальдегид* при гидратации ацетилена и *кетоны* при гидратации гомологов ацетилена):



II. Реакции окисления

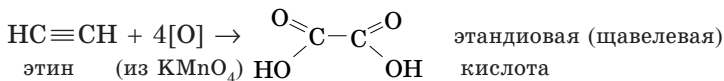
1. Горение (полное окисление)

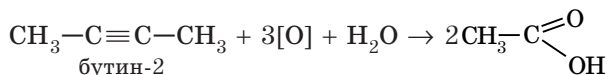
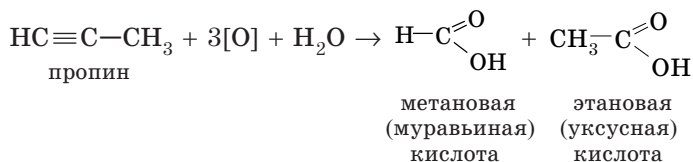


При горении ацетилена в кислороде выделяется большое количество тепла, и температура пламени достигает 3000°C . На этом основано применение ацетиленовых горелок для резки и сварки металлов.

2. Окисление перманганатом калия

При окислении этина (ацетилена) образуется двухосновная этандиовая кислота; при окислении гомологов ацетилена — монокарбоновые кислоты:

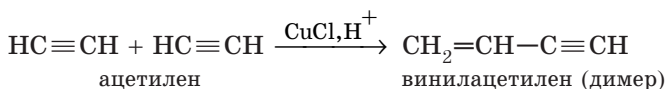




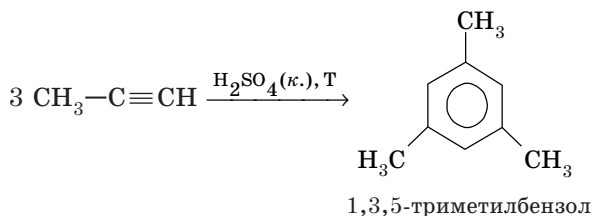
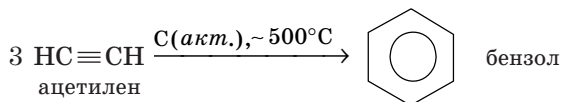
(Качественные реакции; р-р KMnO_4 обесцвечивается.)

III. Реакции ди- и тримеризации

1. Линейная димеризация ацетилена



2. Циклотримеризация алкинов (образуются ароматические УВ)

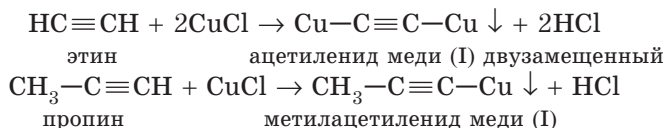


Полимеризация для алкинов малохарактерна.

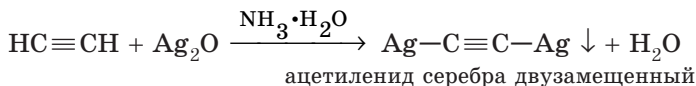
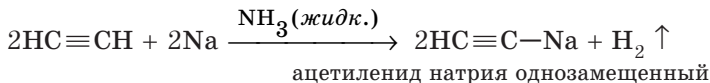
IV. Реакции замещения

Особенностью алкинов, имеющих концевую тройную связь (так называемые *терминальные алкины*), является их способность проявлять слабые **кислотные свойства**, что обусловлено достаточно большой полярностью связи $\text{C}-\text{H}$ в этинильной группе $\equiv\text{C}-\text{H}$ (причина полярности — высокая электроотрицательность *sp*-гибридизованного атома углерода — 3,2). Поэтому алкины, в отличие

от алкенов и алканов, способны образовывать соли — *ацетилениды*:



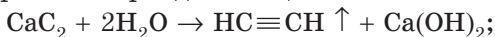
(Образование темно-красных осадков ацетиленидов меди — *качественная реакция на этинильную группу*, позволяющая отличить терминальные алкины от других непредельных УВ.)



Способы получения

Ацетилен получают в результате:

а) гидролиза карбида кальция:

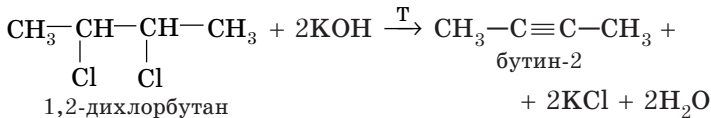


б) термического разложения метана

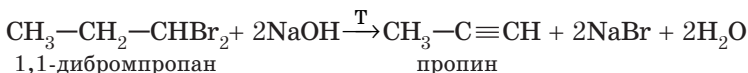


Общим способом получения как ацетилена, так и его гомологов является дегидрогалогенирование дигалогеналканов при действии на них избытка спиртового раствора щелочи. При этом алкины можно получать:

а) из дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у двух соседних атомов углерода, например:

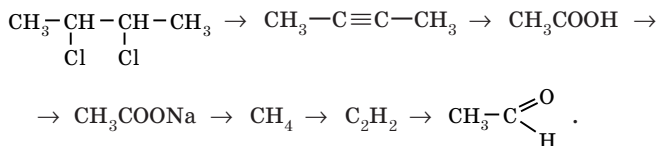


б) из дигалогеналканов, содержащих два атома галогена у одного атома углерода, например:



Вопросы, упражнения и задачи

1. Напишите структурную формулу и название простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Приведите уравнения не менее шести реакций, в которые вступает этот алкин.
2. Напишите структурные формулы и названия всех алканов, циклоалканов, алкенов, алкинов и алкадиенов, содержащих в молекуле 6 атомов водорода.
3. Напишите уравнения качественных реакций на непредельные углеводороды на примере пропена и пропина.
4. Какие углеводороды образуются при гидролизе карбидов металлов?
5. Чему равно число изомерных алкинов состава C_5H_8 , вступающих в реакцию замещения с аммиачным раствором оксида серебра (I)? Напишите их структурные формулы и названия.
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите все участвующие в реакциях органические вещества.

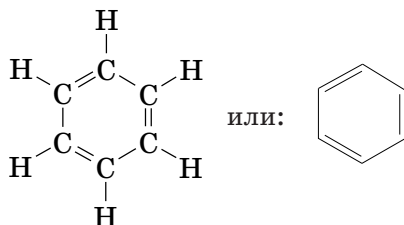
7. Установите соответствие между названием реакции, в которую вступает ацетилен, и названием основного продукта этой реакции:

1) гидратация	А) бензол
2) тримеризация	Б) 1,1-дихлорэтан
3) окисление	В) 1,1,2,2-тетрабромэтан
4) галогенирование	Г) ацетальдегид
5) гидрогалогенирование	Д) щавелевая кислота
8. Смесь пропилена и ацетилена объемом 896 мл (н. у.) пропустили через 400 г бромной воды с массовой долей брома 4%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить к ней еще 3,25 г цинковой пыли. Определите состав газовой смеси в % по объему.

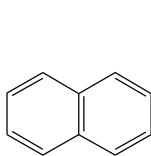
3.2.7. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи

● *Ароматические углеводороды — это большой класс органических соединений, молекулы которых содержат один или несколько циклов из шести атомов углерода с чередующимися одинарными (C—C) и двойными (C=C) связями.*

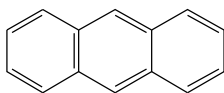
Простейшим ароматическим углеводородом является бензол C_6H_6 :



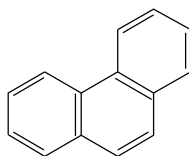
Простейшими многоядерными (т. е. содержащими несколько циклов) ароматическими углеводородами являются:



нафталин



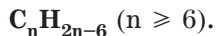
антрацен



фенантрен

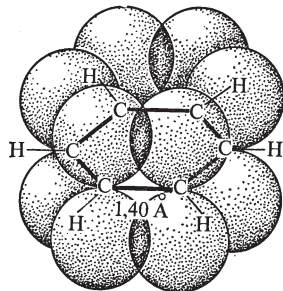
Среди ароматических углеводородов наибольшее значение имеют бензол и его гомологи. Углеводороды бензольного ряда имеют общее название — **арены**.

Общая формула бензола и его гомологов:



Электронное и пространственное строение молекулы бензола. Аromaticность

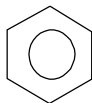
Молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник. Все атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода имеет один p -электрон, который не участвует в гибридизации. Облака этих p -электронов находятся в плоскостях, перпендикулярных плоскости σ -связей. Каждое p -облако перекрывается с двумя соседними p -облаками, и в результате образуется **единая сопряженная π -система** (аналогия с бутадиеном-1,3; см. 3.2.5).



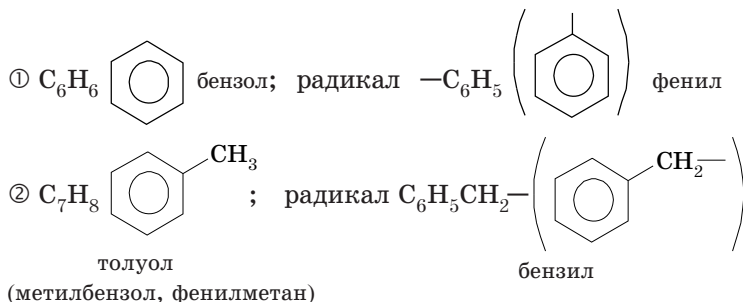
Цикл из шести атомов углерода, связанных шестью σ -связями и единой шестиэлектронной π -системой, называется **бензольным ядром**. Длина связи между атомами углерода 0,140 нм.

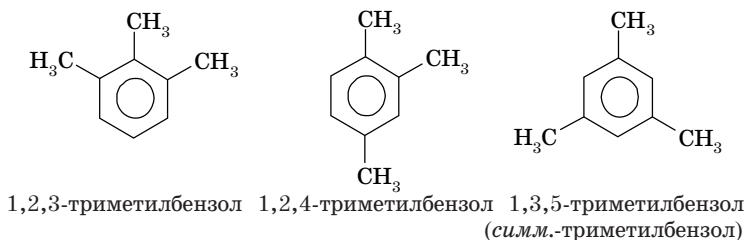
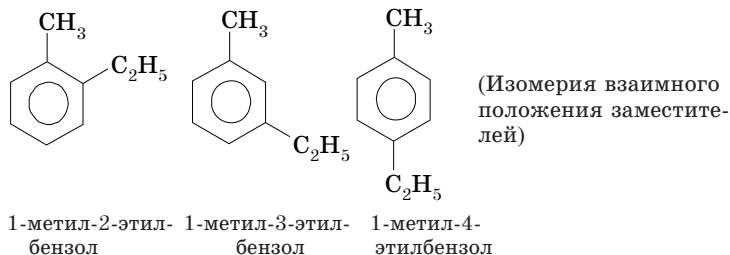
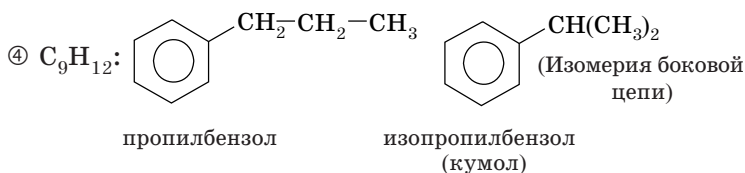
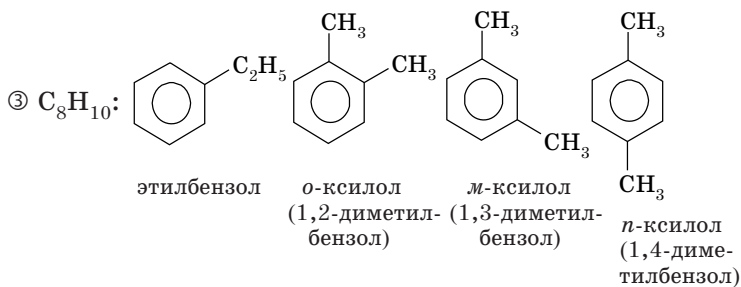
Бензольное ядро обладает определенной совокупностью свойств, которую принято называть **aromaticностью**.

В настоящее время структурную формулу бензола принято изображать в виде правильного шестиугольника с вписанной в него окружностью, которая изображает единую шестиэлектронную π -систему:



Гомологический ряд, изомерия, номенклатура





Углеводородные радикалы, связанные с бензольным ядром, называются **боковыми цепями**.

Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Плотность их меньше 1 (легче воды). В воде нерастворимы. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ.

Химические свойства

Ароматичность определяет химические свойства бензола и его гомологов. Шестиэлектронная π -система является более устойчивой, чем обычные двухэлектронные π -связи. Поэтому реакции присоединения менее характерны для ароматических УВ, чем для непредельных УВ. Наиболее характерными для аренов являются реакции замещения. Таким образом, ароматические УВ по своим химическим свойствам занимают промежуточное положение между предельными и непредельными УВ.

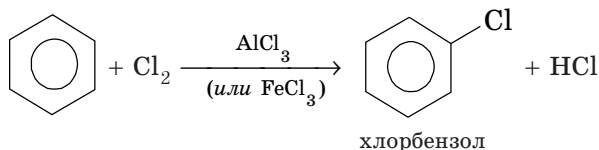
Химические свойства гомологов бензола имеют свою специфику, поэтому мы их рассмотрим отдельно после рассмотрения свойств самого бензола.

1. Реакции замещения

В ходе реакций происходит, как правило, замещение только одного атома водорода в молекуле бензола и в результате образуются однозамещенные продукты.

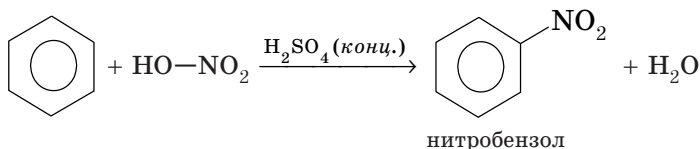
1. Галогенирование

Бензол вступает в реакции с хлором и бромом в присутствии катализаторов AlCl_3 , AlBr_3 или FeCl_3 , FeBr_3 :

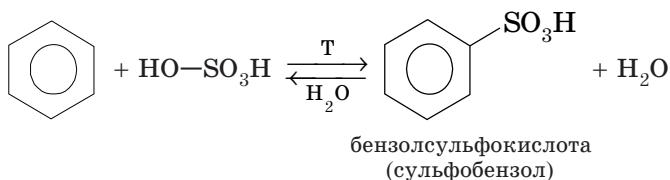


2. Нитрование

Нитрование бензола лучше всего происходит при действии нитрующей смеси (конц. HNO_3 + конц. H_2SO_4):



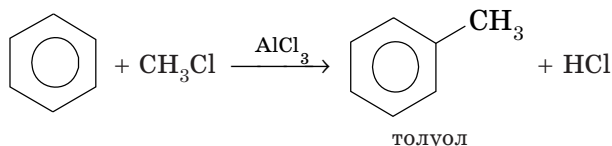
3. Сульфирование



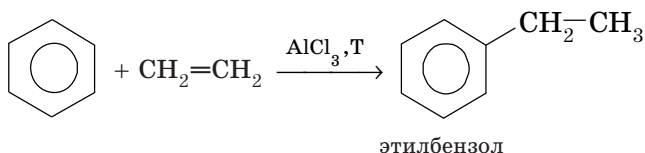
В отличие от других реакций замещения, сульфирование бензола является обратимой реакцией: при нагревании с водой в кислой среде происходит гидролиз бензолсульфокислоты с образованием бензола.

4. *Алкилирование* — замещение атома водорода в молекуле бензола алкильным радикалом с образованием гомологов бензола. Алкилирующими реагентами являются алкилгалогениды. Реакция протекает в присутствии галогенидов алюминия в качестве катализаторов. Этот способ алкилирования ароматических углеводородов был разработан совместно Ш.Фриделем и Д.Крафтом в 1877 г. (**реакция Фриделя–Крафтса**).

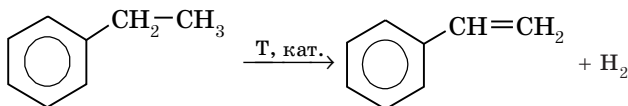
Пример алкилирования:



Алкилирование бензола происходит также при его взаимодействии с алкенами:

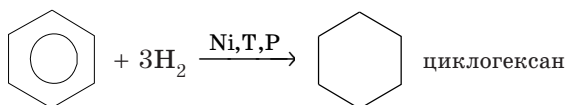


Дегидрированием этилбензола получают стирол (винилбензол), используемый при синтезе полистирола и бутадиен-стирольного каучука:



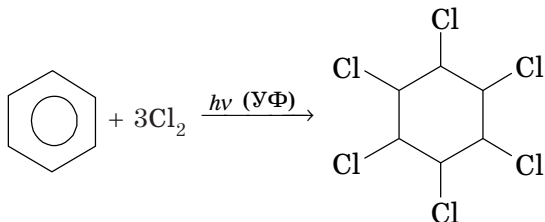
II. Реакции присоединения

1. *Гидрирование* — происходит в довольно жестких условиях (катализатор, температура, давление).



2. Хлорирование

При облучении смеси паров бензола и хлора ультрафиолетовым светом происходит образование гексахлорциклогексана, который под названием *гексахлоран* используется в сельском хозяйстве в качестве инсектицида, т. е. средства для борьбы с насекомыми — вредителями растений:



III. Реакции окисления

Бензол, как и другие УВ, горит на воздухе с образованием CO_2 и H_2O .

К действию окислителей типа KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 и др. бензол устойчив.

Химические свойства гомологов бензола

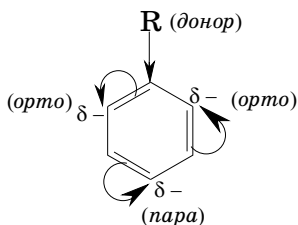
В молекулах гомологов бензола имеет место взаимное влияние алкильного радикала, находящегося в боковой цепи, и бензольного ядра.

В параграфе 3.1.1 был рассмотрен индуктивный эффект, передающийся по системе σ -связей. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие другого эффекта, который называется **мезомерным эффектом, или эффектом сопряжения**. Он передается по сопряженной системе π -связей и обозначается буквой М.

Равномерное распределение электронной плотности в молекуле бензола нарушается, если в бензольное ядро вводится какой-нибудь заместитель.

Заместители делятся на две группы, в зависимости от проявляемого ими мезомерного эффекта.

Электронодонорные заместители проявляют +М-эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе, при этом она сосредоточивается в *орто*- и *пара*-положениях (т. е. в положениях 2, 4, 6):

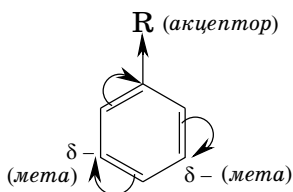


К электронодонорным заместителям относятся: алкильные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др.), группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, галогены $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$.

Присутствие этих заместителей в бензольном ядре облегчает замещение атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях, т. е.

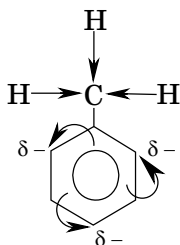
они направляют новые заместители именно в эти положения и поэтому называются ***орто*- и *пара*-ориентантами** (или заместителями I рода).

Электроноакцепторные заместители проявляют $-\text{M}$ -эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе, что в целом понижает реакционную способность бензольного ядра в реакциях замещения. Однако в наименьшей степени электронная плотность понижается в *мета*-положениях (т. е. в положениях 3, 5):



Поэтому эти заместители направляют новые заместители в *мета*-положения и поэтому называются ***мета*-ориентантами** (или заместителями II рода). К ним относятся: нитрогруппа $-\text{NO}_2$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, альдегидная группа $-\text{CHO}$, карбоксильная группа $-\text{COOH}$.

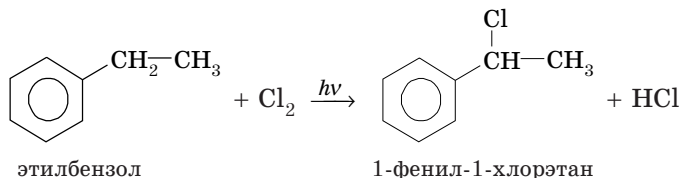
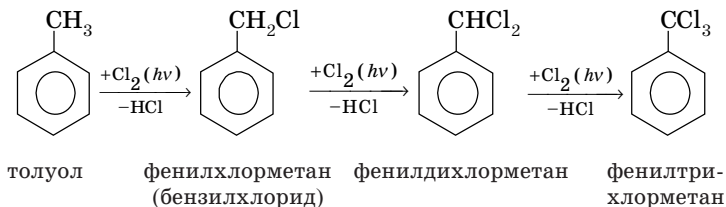
Итак, смещение электронной плотности в молекуле ближайшего гомолога бензола — толуола — можно показать следующим образом (учитывая, что метильный радикал является заместителем I рода). Аналогичное смещение электронной плотности происходит в молекулах и других гомологов.



I. Реакции с участием боковой цепи

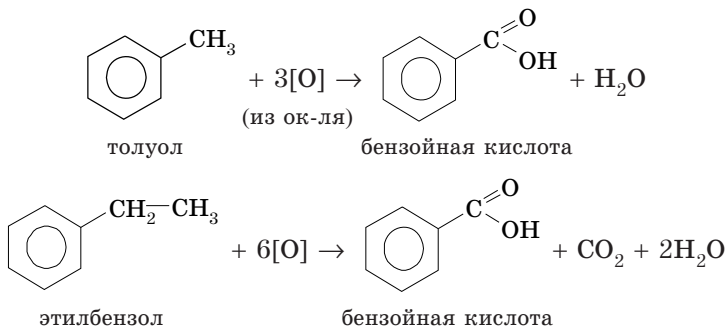
1. Галогенирование

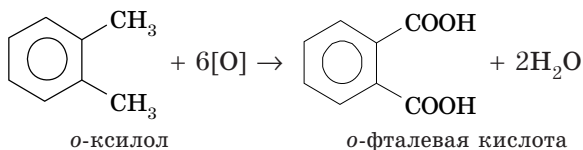
В этих реакциях алкильные радикалы в боковой цепи ведут себя подобно алканам. Влияние бензольного ядра проявляется в том, что всегда замещаются атомы водорода у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным ядром:



2. Окисление перманганатом калия, азотной кислотой и другими сильными окислителями

Как отмечалось выше, алканы и бензол устойчивы к действию этих окислителей. Под влиянием бензольного ядра увеличивается полярность С—Н связей у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным ядром, что способствует легкой окисляемости этих связей с образованием карбоксильной группы — COOH:

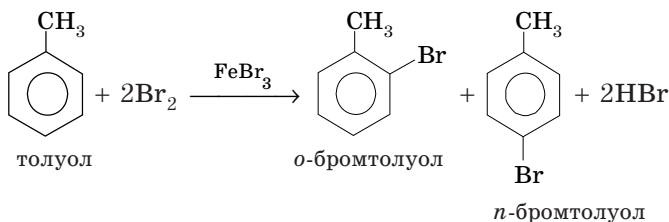




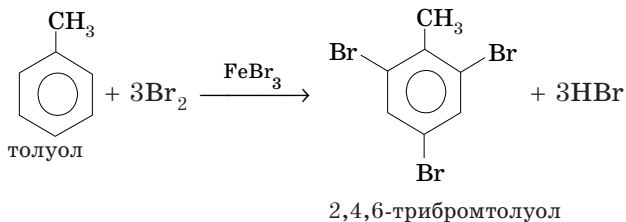
II. Реакции с участием бензольного ядра

1. Галогенирование

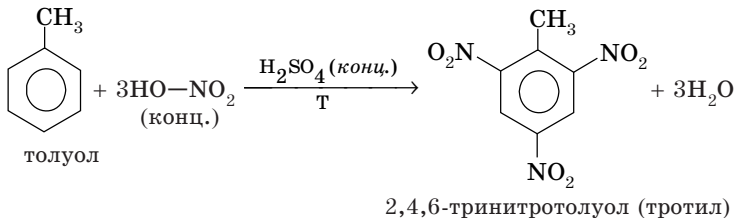
При взаимодействии гомологов бензола с галогенами в присутствии катализаторов (галогенидов железа или алюминия) происходит замещение в бензольном ядре. При недостатке галогена образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров; в случае избытка галогена — тризамещенный продукт:



При избытке галогена:

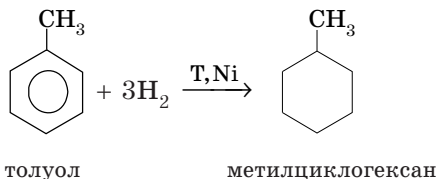


2. Нитрование



(Тротил (тол, ТНТ) — широко применяемое взрывчатое вещество.)

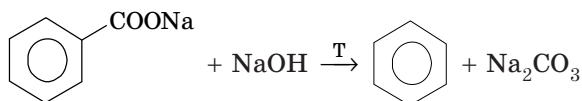
3. Гидрирование



Способы получения

Бензол образуется при:

- 1) сплавлении солей бензойной кислоты со щелочами

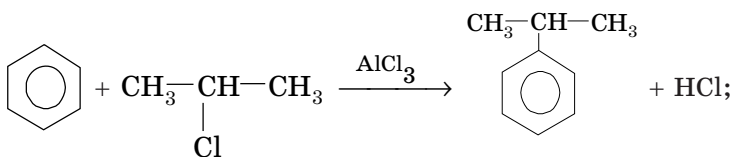


бензоат натрия

- 2) дегидрировании циклогексана (см. свойства цикло-
алканов в 3.2.3);
- 3) дегидроциклизации н. гексана (см. свойства алканов
в 3.2.2);
- 4) тримеризации ацетилена (см. свойства алкинов в
3.2.6).

Способами получения гомологов бензола являются:

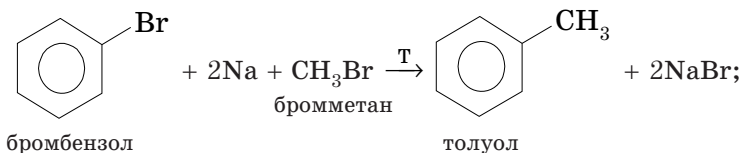
- 1) алкилирование бензола по Фриделю—Крафтсу; например:



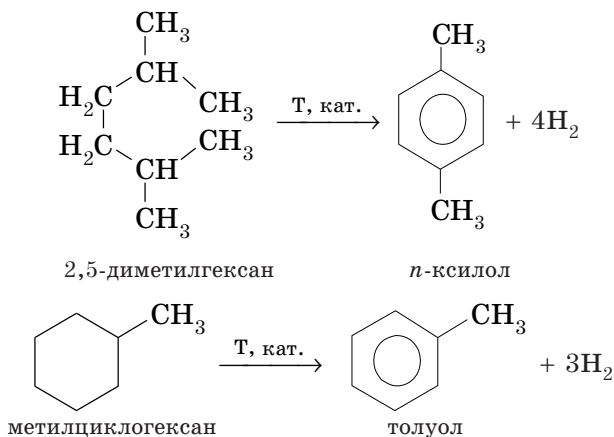
бензол

изопропилбензол (кумол)

- 2) конденсация арилгалогенидов с алкилгалогенидами при взаимодействии с металлическим натрием (**реакция Вюрца–Фиттига**); например:

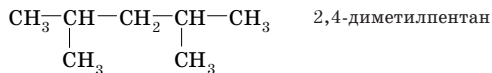
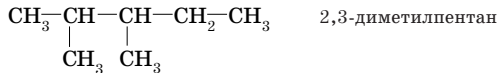
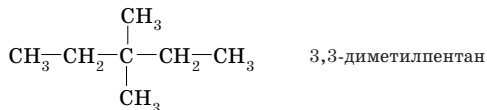
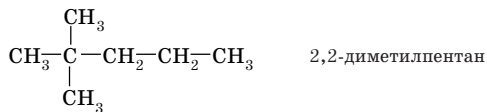
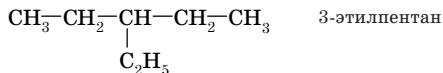


3) дигидроциклизация (ароматизация) алканов и каталитическое дегидрирование гомологов циклогексана; например:



Задание № 1. Напишите структурные формулы и названия изомеров состава C_7H_{16} , молекулы которых содержат 5 атомов углерода в главной цепи.

Ответ:



Задание № 2. Приведите примеры двух углеводородов, состав которых выражается одной простейшей формулой и которые относятся: а) к одному гомологическому ряду; б) к разным гомологическим рядам.

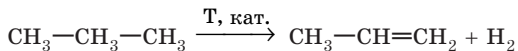
Ответ: Примеры углеводородов, состав которых выражается простейшей формулой C_nH_n и которые относятся к одному гомологическому ряду **алкенов**: этен C_2H_4 и пропен C_3H_6 .

Примеры углеводородов, состав которых выражается простейшей формулой C_nH_n и которые относятся к разным гомологическим рядам: этин C_2H_2 (ряд **алкинов**) и бензол C_6H_6 (ряд **бензола**).

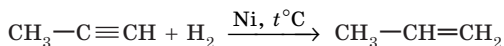
Задание № 3. Предложите 6 способов получения пропена. Напишите уравнения реакций. Назовите реакции и исходные вещества.

Ответ:

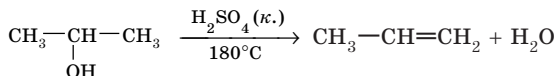
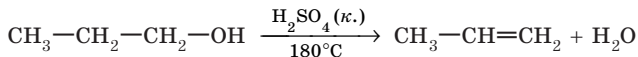
1) Дегидрирование пропана:



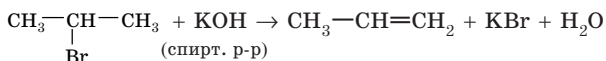
2) Гидрирование пропина:



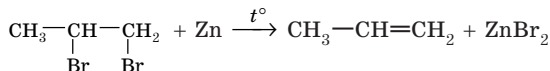
3) Дегидратация пропанола-1 или пропанола-2:



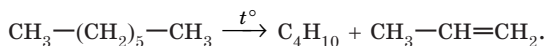
4) Дегидрогалогенирование, например, 2-бромпропана:



5) Дегалогенирование, например, 1,2-дибромпропана:

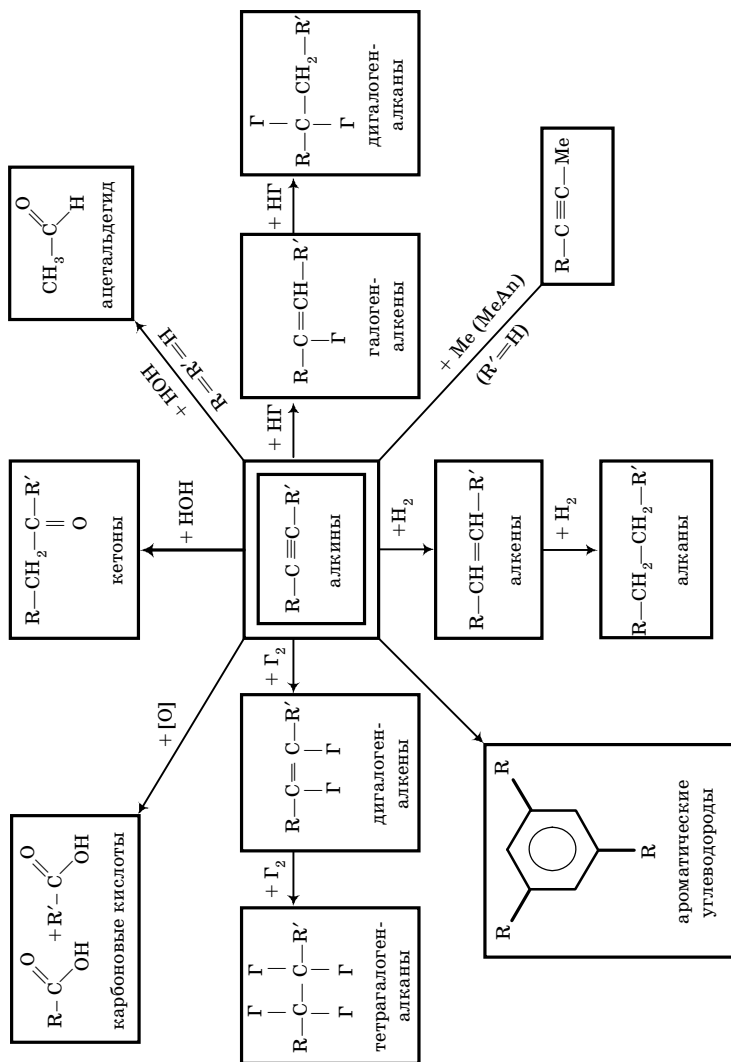


6) Крекинг углеводородов, например, н. гептана:



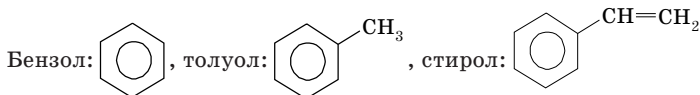
Задание № 4. Приведите общую схему генетической связи углеводородов ряда ацетилена с другими классами органических соединений (ответ см. на с. 524).

Ответ:

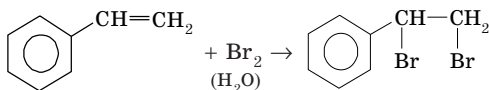


Задание № 5. В отдельных пробирках находятся бензол, толуол и стирол. С помощью каких реактивов и как определить, в какой пробирке находится каждое вещество?

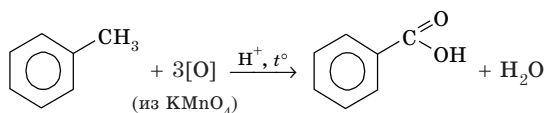
Ответ:



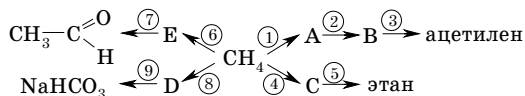
Для идентификации (распознавания) этих веществ к взятым из пробирок пробам сначала можно добавить **бромную воду**. Только стирол взаимодействует с ней, в результате чего она обесцвечивается:



К пробам из оставшихся двух пробирок прибавляем подкисленный раствор **перманганата калия** KMnO_4 . Бензол с ним не взаимодействует. Тoluол окисляется перманганатом калия, что обнаруживается по обесцвечиванию раствора:

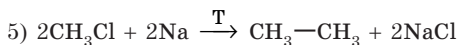
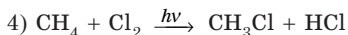
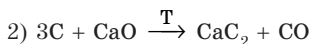
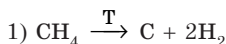


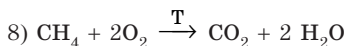
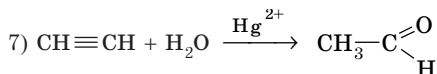
Задание № 6. Осуществите превращения, соответствующие следующей схеме:



Назовите вещества А, В, С, D, Е; напишите уравнения реакций.

Ответ: А — углерод С; В — карбид кальция CaC_2 ; С — хлорметан CH_3Cl ; Е — ацетилен C_2H_2 ; D — углекислый газ CO_2 .





Материал для повторения раздела 3.2

Важнейшие понятия

Предельные (насыщенные) углеводороды — углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода связаны одинарными σ -связями. К ним относятся алканы и циклоалканы.

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды — углеводороды, в молекулах которых два или большее число атомов углерода связаны кратными (двойными или тройными) связями. Важнейшими непредельными углеводородами являются алкены, алкины, алкадиены, циклоалкены.

Алканы (парафины) — это насыщенные углеводороды нециклического строения, в молекулах которых все атомы углерода связаны друг с другом только одинарными σ -связями. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Алкилы (алкильные радикалы) — одновалентные радикалы, образующиеся при отщеплении одного атома водорода от молекул алканов. Общая формула: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Амил (пентил) — одновалентный радикал н. пентана; его формула: $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$.

Цепные реакции — сложные реакции, в которых промежуточные активные частицы (чаще всего свободные радикалы), регенерируясь в каждом элементарном акте, вызывают большое число (цепь) превращений исходного вещества. Цепными реакциями являются процессы галогенирования алканов, горения, полимеризации и др.

Галогеналканы (алкилгалогениды) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$ — продукты замещения атомов водорода в молекулах алканов атомами галогенов.

Нитроалканы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ — продукты замещения атомов водорода в молекулах алканов нитрогруппой $-\text{NO}_2$.

Алканысульфонокислоты (сульфоалканы) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$ — продукты замещения атомов водорода в молекулах алканов сульфогруппой $-\text{SO}_3\text{H}$; обладают общими свойствами кислот.

Вазелин — смесь жидких и твердых алканов до 25 атомов углерода в молекулах.

Парафин — смесь твердых алканов с числом атомов углерода от 18 до 35.

Хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 — бесцветная жидкость с характерным запахом; хорошо растворяет многие органические вещества.

Циклоалканы (циклопарафины) — насыщенные углеводороды, молекулы которых содержат циклы из трех и более атомов углерода. Общая формула C_nH_{2n} .

Малые циклы — циклоалканы, содержащие циклы из трех или четырех атомов углерода.

Обычные циклы — циклоалканы, содержащие циклы из 5–7 атомов углерода.

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) — непредельные углеводороды нециклического строения, в молекулах которых два атома углерода связаны друг с другом двойной связью. Общая формула: C_nH_{2n} .

Винил $-\text{CH}=\text{CH}_2$ — одновалентный радикал этена (этилена).

Аллил $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ — одновалентный радикал пропена.

Качественные реакции на алкены и другие непредельные углеводороды: 1) взаимодействие непредельных соединений с бромной водой; визуальный эффект — обесцвечивание бромной воды; 2) взаимодействие непредельных соединений с раствором перманганата калия; визуальный эффект — раствор KMnO_4 обесцвечивается.

Правило Марковникова — при присоединении молекул типа $\text{H}-\text{X}$ ($\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{OH}$ и др.) к несимметричным алкенам и алкинам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной или тройной связи.

Полимеры (высокомолекулярные соединения) — вещества, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся звеньев; молекулярная масса полимеров может изменяться от нескольких тысяч до многих миллионов. По происхождению полимеры делят на природные, или биополимеры (например, белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, целлюлоза и др.) и синтетические (полиэтилен, синтетические каучуки и др.), получаемые методами полимеризации и поликонденсации.

Диеновые углеводороды (алкадиены) — непредельные углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Диены с кумулированными связями — углеводороды, в молекулах которых две двойные связи находятся у одного атома углерода.

Диены с изолированными связями — углеводороды, в молекулах которых две двойные связи разделены более, чем одной одинарной связью.

Диены с сопряженными связями — углеводороды, в молекулах которых две двойные связи разделены одной одинарной связью.

Сопряжение (π, π -сопряжение) — образование единого π -электронного облака в молекулах с сопряженными двойными связями.

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ — мономер, используемый при получении изопренового каучука.

Натуральный каучук (НК) — природный полимер, содержащийся в млечном соке каучуконосных растений. Главный промышленный источник — плантации бразильской гевеи. По химической природе НК представляет собой полиизопрен.

Синтетические каучуки (СК) — высокомолекулярные соединения, образующиеся в результате полимеризации диенов с сопряженными связями. Существуют различные виды СК: бутадиеновый, изопреновый, хлоропеновый, бутадиенстирольный и др.

Вулканизация каучука — превращение каучука в резину, осуществляемое с участием вулканизующих агентов (например, серы). В результате вулканизации повышаются прочность, твердость, эластичность, тепло- и морозостойкость каучука.

Алкины (ацетиленовые углеводороды) — непредельные нециклические УВ, в молекулах которых два атома углерода связаны друг с другом тройной связью. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Терминальные алкины — алкины, молекулы которых имеют концевую тройную связь. В отличие от других углеводородов, проявляют слабые кислотные свойства и вступают в реакции замещения атома водорода в этинильной группе $\equiv\text{C}-\text{H}$ на атомы металлов. Продуктами этих реакций являются ацетилениды металлов.

Ароматические углеводороды — углеводороды, молекулы которых содержат один или несколько циклов из шести атомов углерода с чередующимися одинарными ($\text{C}-\text{C}$) и двойными ($\text{C}=\text{C}$) связями.

Бензол C_6H_6 — простейший одноядерный ароматический УВ.

Ароматические углеводороды ряда бензола (арены) — УВ, молекулы которых содержат одно бензольное ядро. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ($n \geq 6$).

Ароматичность — совокупность свойств ароматических УВ, обусловленная образованием в бензольном ядре единой шестизлектронной π -системы в результате сопряжения π -связей.

Фенил $-\text{C}_6\text{H}_5$ — одновалентный радикал бензола.

Толуол  $-\text{CH}_3$ — ближайший гомолог бензола.

Бензил  $-\text{CH}_2-$ — одновалентный радикал толуола.

Ксилолы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ — диметилбензолы; существует три изомера: *орто*-ксилол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол.

Кумол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ — изопропилбензол.

Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$ — винилбензол.

Гексахлоран (гексахлорциклогексан) $C_6H_6Cl_6$ — инсектицид (средство для борьбы с насекомыми—вредителями сельскохозяйственных растений).

Мезомерный эффект М (эффект сопряжения) — влияние заместителя, передающееся без затухания (в отличие от индуктивного эффекта) по сопряженной системе π -связей.

Заместители I рода — электронодонорные заместители в бензольном ядре ($-OH$, $-NH_2$, $-Cl$, $-Br$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ и др.) Заместитель I рода является *орто*- и *пара*-ориентантом, т. е. направляет новые заместители в *орто*- и *пара*-положения бензольного ядра. Заместители I рода облегчают реакции замещения в бензольном ядре.

Заместители II рода — электроноакцепторные заместители в бензольном ядре ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COOH$). Заместитель II рода является *мета*-ориентантом, т. е. направляет новые заместители в *мета*-положения бензольного ядра. Заместители II рода затрудняют реакции замещения в бензольном ядре.

Именные реакции

1. *Реакция Коновалова* — нитрование алканов разбавленной азотной кислотой при температуре $\sim 140^\circ C$; в результате образуются нитроалканы.
2. *Реакция Вюрца* — взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием; в результате образуются алканы с вдвое большим числом атомов углерода, чем в исходных галогеналканах.
3. *Реакция Вагнера* — окисление алкенов перманганатом калия в нейтральной или щелочной средах; в результате образуются двухатомные спирты (гликоли).
4. *Реакция Лебедева* — способ получения бутадиена-1,3 путем одновременного дегидрирования и дегидратации этанола при его нагревании в присутствии сложного катализатора ($Al_2O_3 + ZnO$).
5. *Реакция Кучерова* — гидратация ацетилена с образованием ацетальдегида и гомологов ацетилена с образованием кетонов в присутствии солей ртути в качестве катализатора.
6. *Реакция Фриделя–Крафтса* — алкилирование бензола при его взаимодействии с алкилгалогенидами (галогеналканами) в присутствии $AlHal_3$ в качестве катализаторов; в результате образуются гомологи бензола. В свою очередь гомологи бензола также могут вступать в реакцию Фриделя–Крафтса.
7. *Реакция Вюрца–Фиттига* — взаимодействие галогенпроизводных бензола и галогеналканов с металлическим натрием; в результате образуются гомологи бензола.

Общие формулы углеводородов

Алканы: C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)

Циклоалканы: C_nH_{2n} ($n \geq 3$)

Алкены: C_nH_{2n} ($n \geq 2$)

Алкадиены: C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$)

Алкины: C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)

Арены (ряд бензола): C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

3.3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В настоящем разделе рассматриваются следующие классы кислородсодержащих соединений: **спирты, фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, жиры, углеводы.**

3.3.1. Спирты (алкоголи)

Определение, классификация

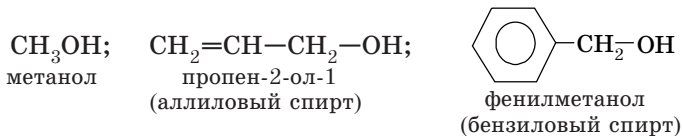
● *Спиртами называются производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы —ОН.*

(Устойчивыми являются спирты, в молекулах которых группы —ОН связаны с sp^3 -гибридизованными атомами углерода, причем с каждым атомом углерода связано не более одной группы —ОН.)

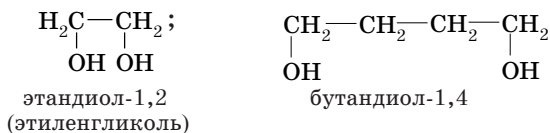
Спирты классифицируют:

а) по **атомности** (т. е. числу гидроксильных групп в молекуле) на:

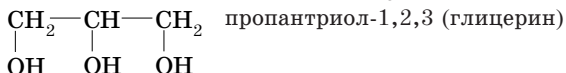
— **одноатомные** $R-OH$, например:



— **двухатомные (гликоли, диолы)** $R(OH)_2$, например:



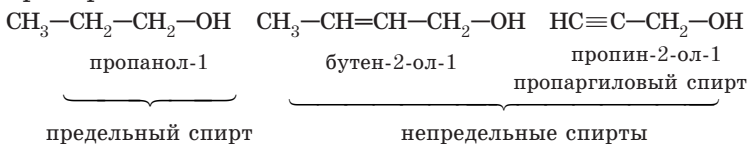
— **трехатомные (триолы)** $R(OH)_3$, например:



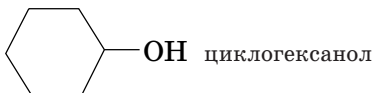
Двух-, трехатомные и т. д. спирты называются **многоатомными**;

б) по строению углеводородного радикала на:

— **алифатические** предельные и непредельные, например:



— **алициклические**, например:



— **ароматические**; например, бензиловый спирт (см. выше);

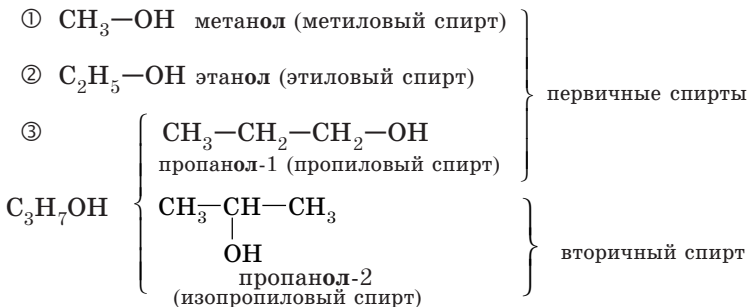
в) алифатические спирты делятся на **первичные, вторичные и третичные**:

- первичные RCH_2OH : группа $-\text{OH}$ связана с первичным атомом углерода;
- вторичные $\text{RR}'\text{CHOH}$: группа $-\text{OH}$ связана с вторичным атомом углерода;
- третичные $\text{RR}'\text{R}''\text{COH}$: группа $-\text{OH}$ связана с третичным атомом углерода.

Предельные одноатомные спирты (алканолаы)

Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n \geq 1$); или $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

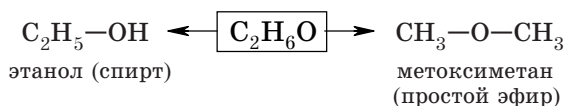




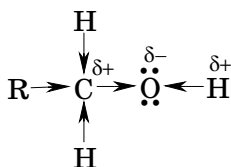
Типы изомерии: а) изомерия цепи;

б) изомерия положения функциональной группы $-OH$.

Алканолы изомерны другому классу соединений — простым эфирам $R-O-R'$; например:



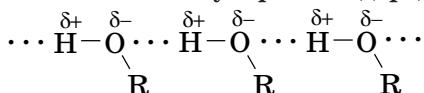
Электронное строение молекул алканолов



Молекулы алканолов содержат полярные связи $C-H$, $C-O$, $O-H$. Наиболее полярной является связь $O-H$, поэтому электронная плотность на атоме водорода в группе OH оказывается пониженной, а на атоме кислорода — повышенной. Тем не менее в водных растворах ионизация этой связи не происходит, следовательно, спирты являются **неэлектролитами**.

Физические свойства

Первые десять членов гомологического ряда алканолов являются жидкостями, высшие спирты — твердые вещества. Таким образом, спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с алканами. Это объясняется ассоциацией молекул спиртов вследствие образования **межмолекулярных водородных связей**:



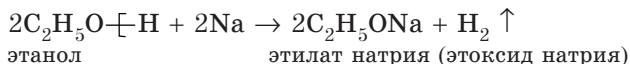
Все алканолы легче воды, бесцветны. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворяются в воде; с увеличением числа атомов углерода растворимость спиртов уменьшается.

Химические свойства

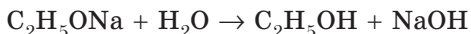
I. Реакции замещения

1. Замещение атома водорода в группе —ОН атомами металлов

В результате этих реакций образуются *алкоголяты металлов*:



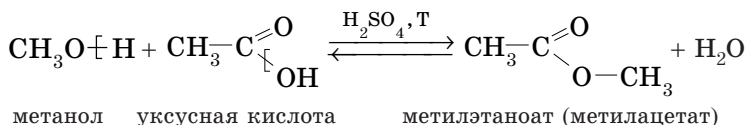
Алкоголяты подвергаются практически необратимому гидролизу:

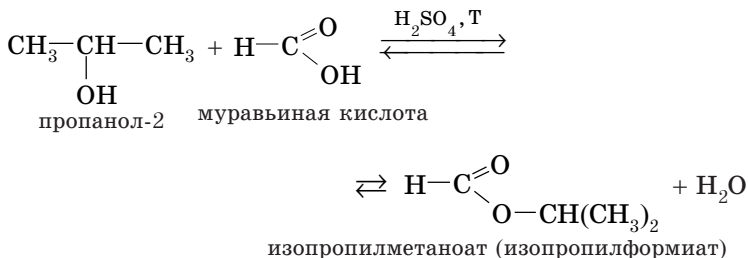


Необратимость этой реакции доказывает, что спирты не проявляют кислотных свойств (точнее, что кислотные свойства спиртов выражены слабее, чем у воды).

2. Замещение атома водорода в группе —ОН на остатки органических и кислородсодержащих неорганических кислот

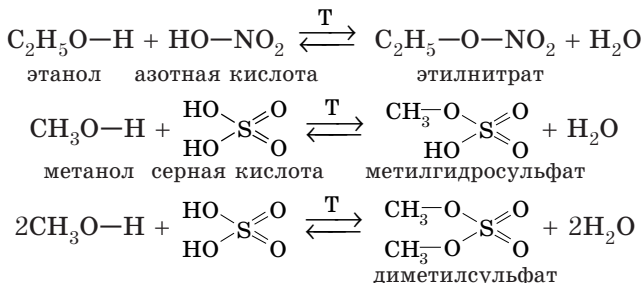
Это один из важнейших типов реакций с участием спиртов, который называется **этерификацией**. В результате реакций этерификации образуются *сложные эфиры*; например:





Название сложного эфира состоит из названия спиртового радикала, названия алкана, содержащего такое же число атомов углерода, как в карбоновой кислоте, и окончания «-оат».

Название сложного эфира с неорганической кислотой состоит из названия спиртового радикала и названия кислотного остатка:



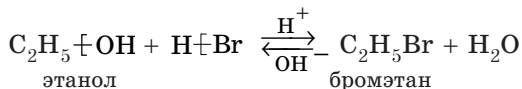
Все реакции этерификации обратимы.

3. Замещение гидроксильной группы —ОН атомами галогенов

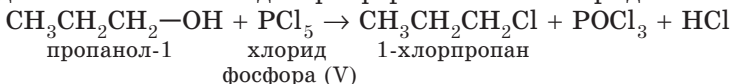
Такое замещение происходит при взаимодействии спиртов с галогеноводородами в кислой среде.

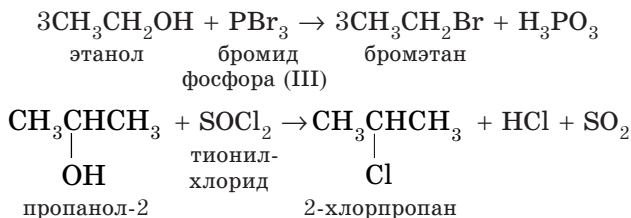
В результате образуются галогеналканы.

Реакции являются обратимыми: в щелочной среде галогеналканы гидролизуются, образуя спирты.



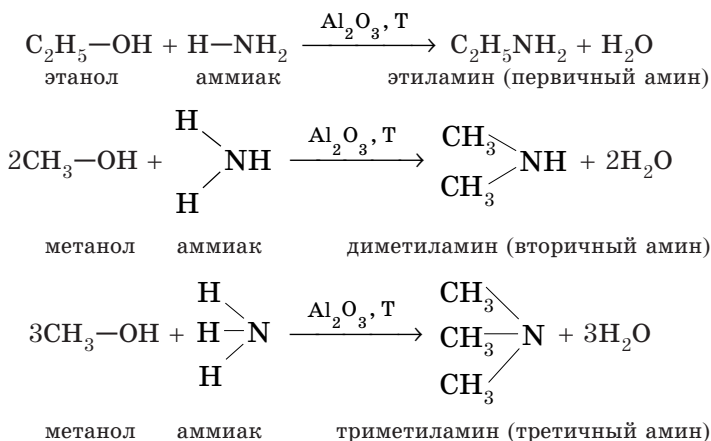
Спирты можно превратить в галогеналканы также действием галогенидов фосфора и тионилхлорида:





4. Замещение гидроксильной группы —OH на аминогруппу

При взаимодействии спиртов с аммиаком в присутствии оксида алюминия в качестве катализатора образуются *первичные, вторичные и третичные амины*; например:



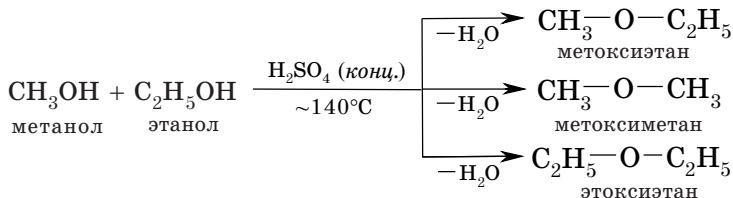
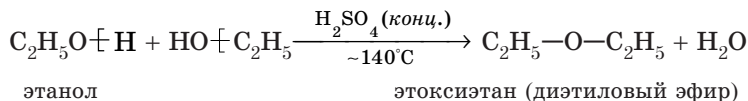
II. Реакции отщепления (элиминирования)

При нагревании спиртов в присутствии концентрированной серной кислоты происходит их дегидратация, т. е. отщепление воды. В зависимости от условий (температура, соотношение количеств спирта и H_2SO_4) отщепление одной молекулы H_2O происходит либо от двух молекул спирта (межмолекулярная дегидратация), либо от одной молекулы спирта (внутримолекулярная дегидратация).

1. Межмолекулярная дегидратация

При осторожном нагревании избытка спирта с концентрированной H_2SO_4 до температуры 130–140 °C обра-

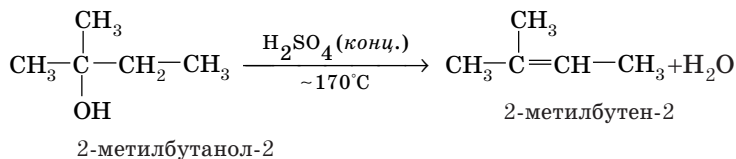
зуются *простые эфиры* $R-O-R$, если в реакции участвует только один спирт, а также $R-O-R'$, если в реакции участвует смесь спиртов:



2. Внутримолекулярная дегидратация

Этот вид дегидратации спиртов уже рассматривался нами в параграфе 3.2.4 как один из способов получения *алкенов*. Алкены образуются при нагревании спиртов с концентрированной H_2SO_4 до температуры 170–180 °C. Очевидно, что этот вид дегидратации невозможен для простейшего алканолола — метанола CH_3OH .

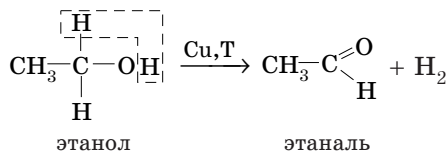
В дополнение к тем примерам, которые были рассмотрены в 3.2.4, приведем еще один:

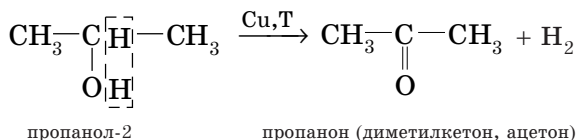


3. Дегидрирование

При пропускании паров спирта над медным катализатором при температуре около 300 °C происходит отщепление водорода от молекул спиртов.

В результате дегидрирования первичных спиртов образуются *альдегиды*, вторичных спиртов — *кетоны*, например:

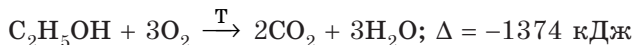




Третичные спирты не дегидрируются.

III. Реакции окисления

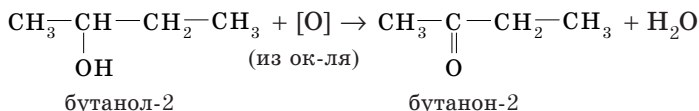
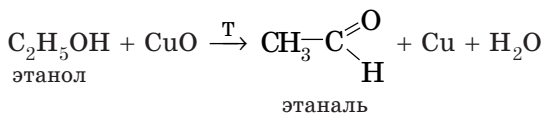
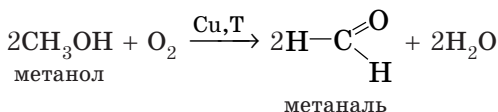
1. Горение (полное окисление)



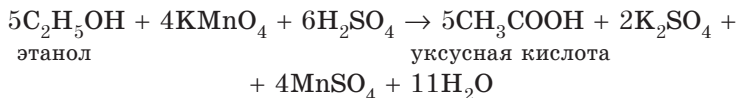
(Реакция идет с выделением большого количества теплоты; на этом основано применение лабораторных спиртовок.)

2. Неполное окисление под действием различных окислителей

При неполном окислении спиртов образуются те же продукты, что и при их дегидрировании. Таким образом, **реакции дегидрирования по своей сути являются реакциями окисления.**



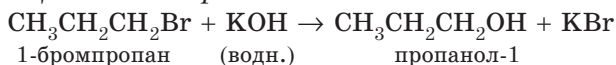
Образующиеся при окислении первичных спиртов альдегиды далее легко окисляются до карбоновых кислот, поэтому можно записывать суммарные уравнения, например:



Способы получения алканолов

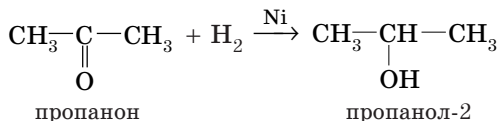
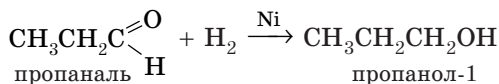
1. Гидратация алкенов (см. свойства алкенов в 3.2.4).

2. Щелочной гидролиз галогеналканов



(Обратите внимание на отличие этой реакции от взаимодействия галогеналканов со спиртовыми растворами щелочей, в результате которого образуются алкены.)

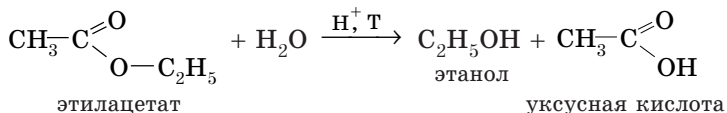
3. Гидрирование альдегидов и кетонов



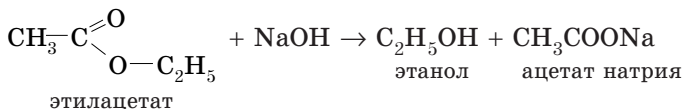
Гидрирование альдегидов и кетонов является их **восстановлением**.

4. Гидролиз сложных эфиров

Сложные эфиры карбоновых кислот способны гидролизаться в кислой и щелочной средах. Кислотный гидролиз сложных эфиров — реакция, обратная реакции этерификации; например:



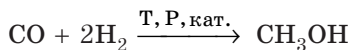
В случае щелочного гидролиза щелочь выступает в роли реагента, а не катализатора (как кислота в случае кислотного гидролиза). Щелочной гидролиз — необратимая реакция, ее продуктами являются спирт и соль карбоновой кислоты; например:



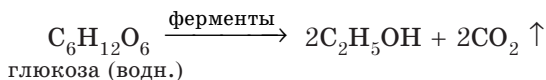
Щелочной гидролиз сложных эфиров называют также **омылением**.

5. Специфические способы получения метанола и этанола

а) Синтез метанола из водяного газа

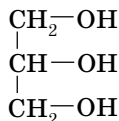
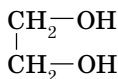


б) Образование этанола при брожении глюкозы



Многоатомные спирты

Наиболее важными представителями многоатомных спиртов являются простейшие двухатомный и трехатомный спирты:



этандиол-1,2 (этиленгликоль)

пропантриол-1,2,3 (глицерин)

Физические свойства

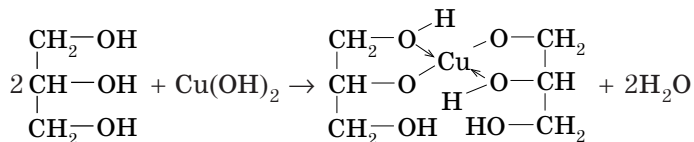
Этиленгликоль и глицерин при обычных условиях представляют собой бесцветные вязкие жидкости, легко смешивающиеся с водой; температура кипения этиленгликоля около 200 °С, а глицерина — чуть ниже 300 °С. Этиленгликоль ядовит; глицерин сладкий на вкус.

Химические свойства

Присутствие в молекулах многоатомных спиртов двух и более гидроксильных групп обуславливает некоторые отличия в их свойствах по сравнению с одноатомными спиртами:

- гликоли и другие многоатомные спирты реагируют со щелочами, образуя соли по одной из гидроксильных групп;
- многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидом меди (II) (см. ниже).

1. Качественная реакция на многоатомные спирты

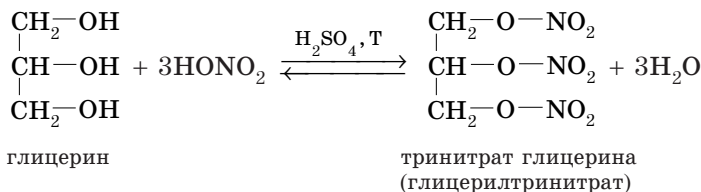
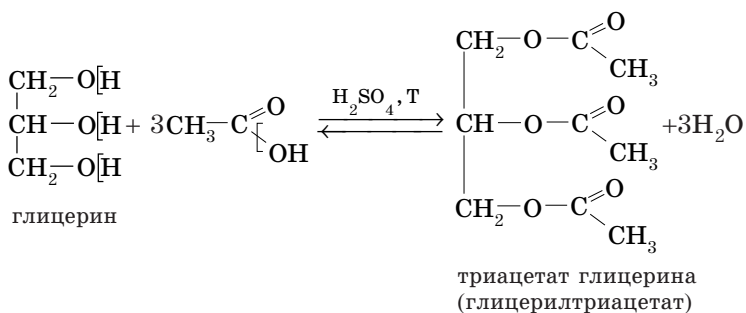


глицерин

глицерат меди (II)

(Голубой осадок Cu(OH)_2 растворяется в многоатомных спиртах с образованием сине-фиолетового раствора.)

2. Реакции этерификации с органическими и неорганическими кислотами

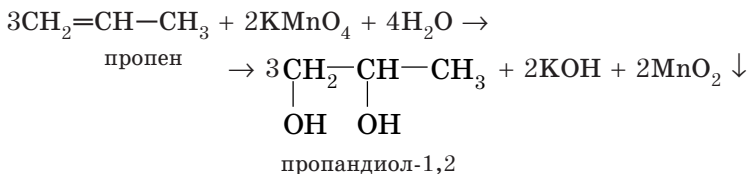


Тринитрат глицерина (тривиальное название — нитроглицерин) — известное взрывчатое вещество и не менее известное лекарственное (сосудорасширяющее) средство.

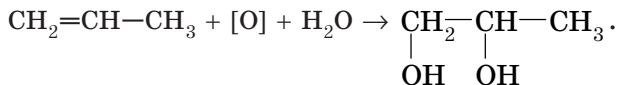
Способы получения

Гликоли образуются в результате:

а) окисления алкенов перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде (эта реакция как качественная реакция на алкены уже рассматривалась в 3.2.4), например:

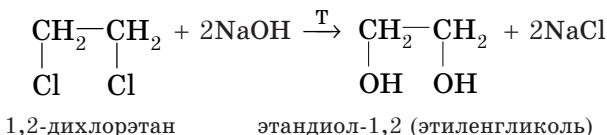


или упрощенно:

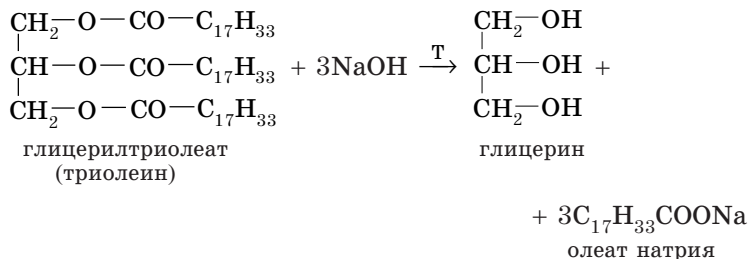
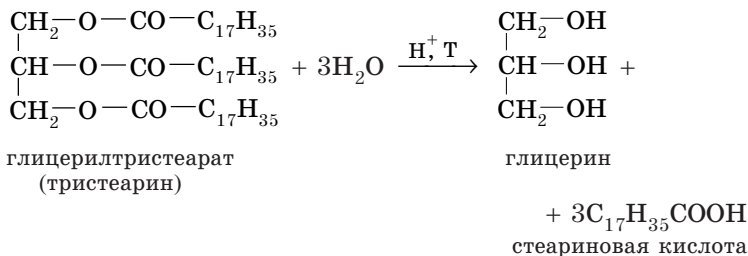


(Поскольку в этих реакциях происходит присоединение гидроксильных групп по месту разрыва π -связи, они называются **реакциями гидроксирования**.);

б) щелочного гидролиза дигалогеналканов, например:



Глицерин получают в результате кислотного или щелочного гидролиза природных животных или растительных жиров, представляющих собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот:



Физиологическое действие спиртов на организм человека. Применение спиртов и их производных в медицине

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH очень ядовит. Попадание в организм даже небольших (5–10 г) доз метанола вызывает слепоту, большие количества приводят к смертельному исходу.

Этанол (этиловый спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ понижает восприимчивость органов чувств, вызывает сильное поражение центральной нервной системы.

В фармации этанол применяется для приготовления настоек и экстрактов, в медицинской практике — как наружное антисептическое средство для дезинфекции рук и хирургических инструментов.

Обычно используется так называемый *спирт-ректификат*, содержащий 95,5–96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4–4,5% воды.

Этандиол-1,2 (этиленгликоль) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ является сильным ядом, а **пропантриол-1,2,3 (глицерин)** $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ — безвреден.

Нитроглицерин (глицерилтринитрат) — лекарственное средство, используемое при стенокардии; оказывает сосудорасширяющее действие.

Шестиатомный спирт *сорбит*



используется как заменитель сахара в диете больных диабетом; является исходным веществом для промышленного синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С).

Вопросы, упражнения и задачи

1. С какими из следующих веществ реагирует этанол: H_2 ; NaOH ; CH_3COOH ; CuSO_4 ; K ; NH_3 ? Напишите уравнения возможных реакций.

2. Установите соответствие между исходными веществами и продуктом реакции:

1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	А) метанол
2) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	Б) этанол
3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH (водн.)} \rightarrow$	В) пропанол-1
4) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{p-p}) \xrightarrow{\text{ферменты}}$	Г) пропанол-2
5) $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} + \text{NaOH} \rightarrow$	Д) этиленгликоль

3. Установите соответствие между названием реакции, в которую вступает этанол, и формулой основного продукта этой реакции:

1) дегидрирование	А) C_2H_4
2) внутримолекулярная дегидратация	Б) $(C_2H_5)_2O$
3) межмолекулярная дегидратация	В) $CH_3COOC_2H_5$
4) этерификация	Г) CH_3CHO
	Д) CH_3COOH

4. При окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются до кислот.

5. 11 г паров этилового и метилового спиртов пропущены при нагревании через трубку, содержащую 32 г оксида меди (II). Смесь веществ, оставшаяся в трубке, может прореагировать с 190,3 мл 5,0%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,03 г/мл). Определите массовые доли спиртов в исходной смеси.

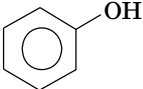
3.3.2. Фенолы

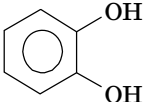
Определение, классификация, простейшие представители

● *Фенолы — это производные ароматических УВ, в которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно связаны с бензольным ядром.*

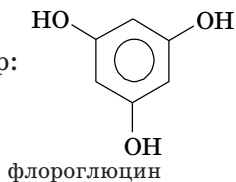
Фенолы и их производные содержатся в древесине, торфе, буром и каменном углях, нефтяных остатках.

По числу гидроксильных групп фенолы классифицируются на:

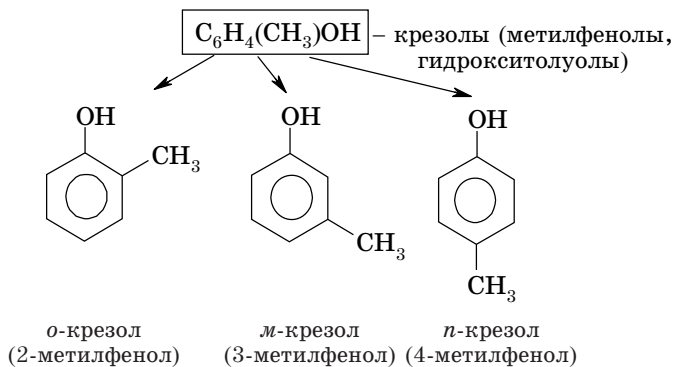
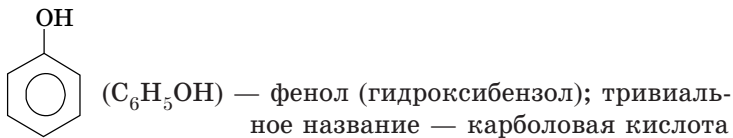
— **одноатомные**, например: 

— **двухатомные**, например: 

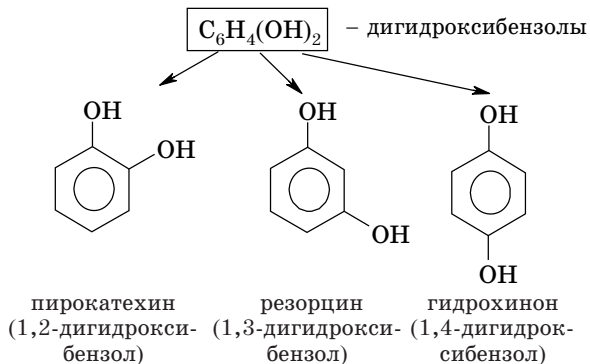
— **трехатомные**, например:



Существуют фенолы и большей атомности.
Простейшими одноатомными фенолами являются:

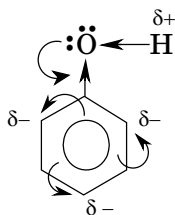


Простейшие двухатомные фенолы:



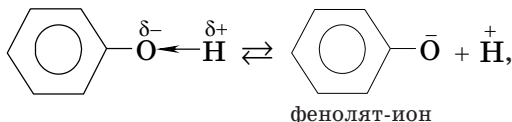
Электронное строение молекулы фенола. Взаимное влияние атомов в молекуле

Гидроксильная группа —ОН (как и алкильные радикалы) является заместителем I рода, т. е. электронодонором. Это обусловлено тем, что одна из неподеленных электронных пар гидроксильного атома кислорода вступает в p, π -сопряжение с π -системой бензольного ядра. Результатом этого является:



— повышение электронной плотности на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра, что облегчает замещение атомов водорода в этих положениях;

— увеличение полярности связи О—Н, приводящее к усилению кислотных свойств фенолов по сравнению со спиртами. В отличие от спиртов, фенолы частично диссоциируют в водных растворах на ионы:



т. е. проявляют **слабокислотные свойства**.

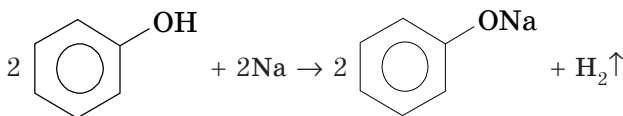
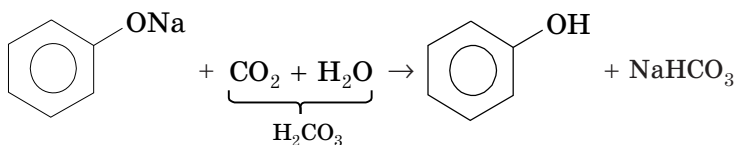
Кислотные свойства фенолов ослабляются при введении в бензольное кольцо электронодонорных заместителей и усиливаются при введении электроноакцепторных заместителей. Поэтому, например, 2,4,6-тринитрофенол является достаточно сильной кислотой.

Физические свойства

Простейшие фенолы при обычных условиях представляют собой низкоплавкие бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом.

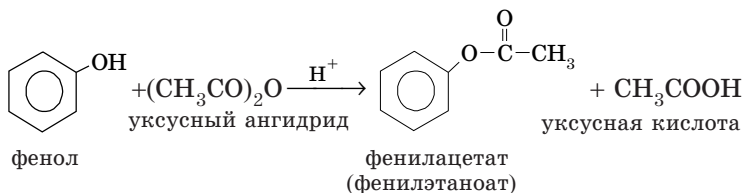
Фенолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Являются токсичными веществами, вызывают ожоги кожи.

I. Реакции с участием гидроксильной группы (кислотные свойства)

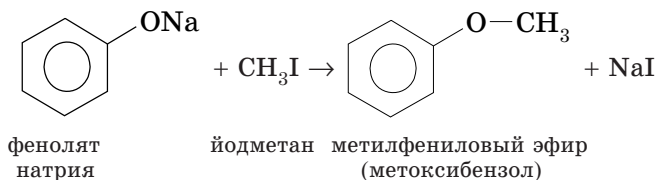
[Na]c1ccccc1.Cl>>c1ccccc1O.[Na]Cl

Как и спирты, фенолы могут образовывать простые и сложные эфиры.

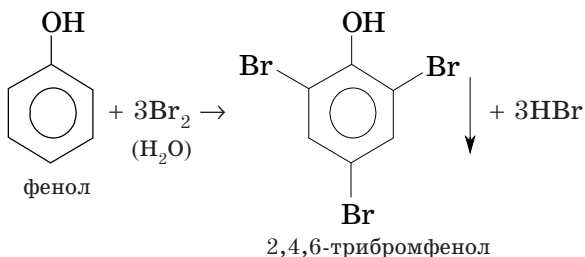
547



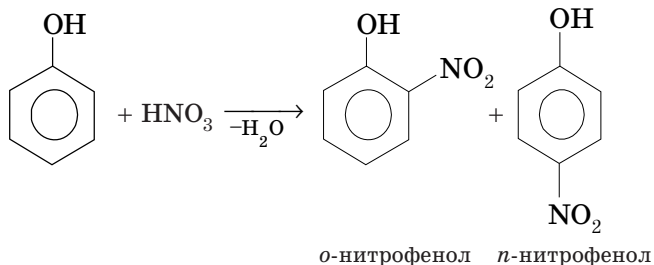
Простые эфиры (алкилариловые) образуются при взаимодействии фенолятов с алкилгалогенидами:

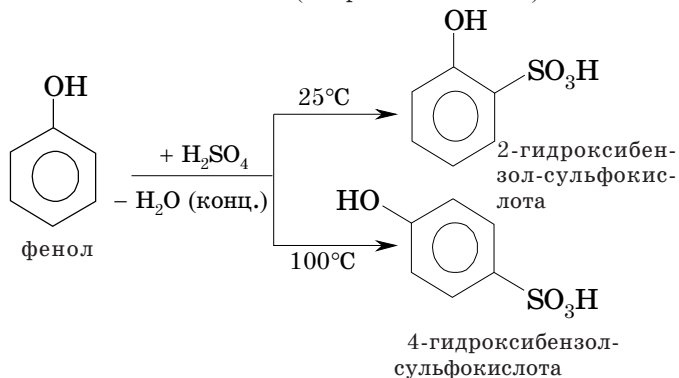
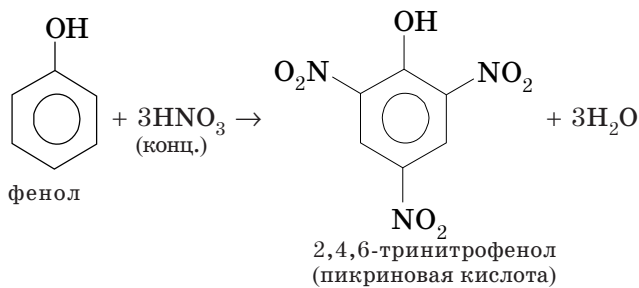


III. Реакции замещения в бензольном ядре

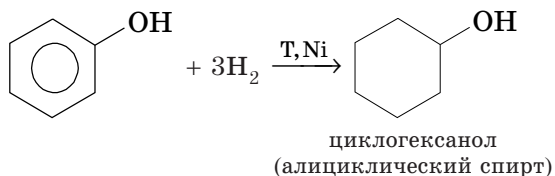


(Образование белого осадка трибромфенола иногда рассматривается как качественная реакция на фенол.)





IV. Реакции гидрирования



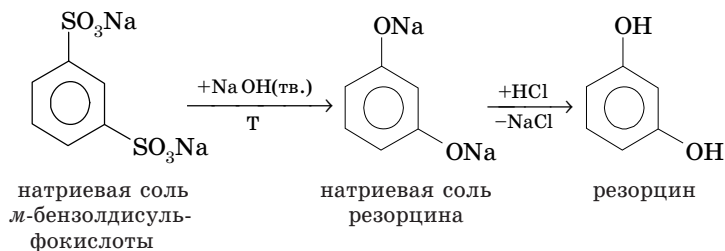
V. Качественные реакции с хлоридом железа (III)

Одноатомные фенолы + $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ Сине-фиолетовая окраска (p-p)

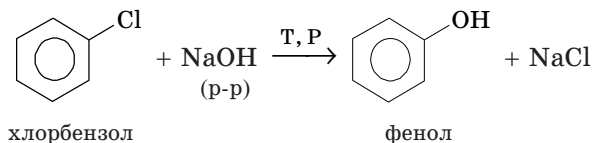
Многоатомные фенолы + $\text{FeCl}_3 \rightarrow$ Окраска различных оттенков (p-p)

Способы получения

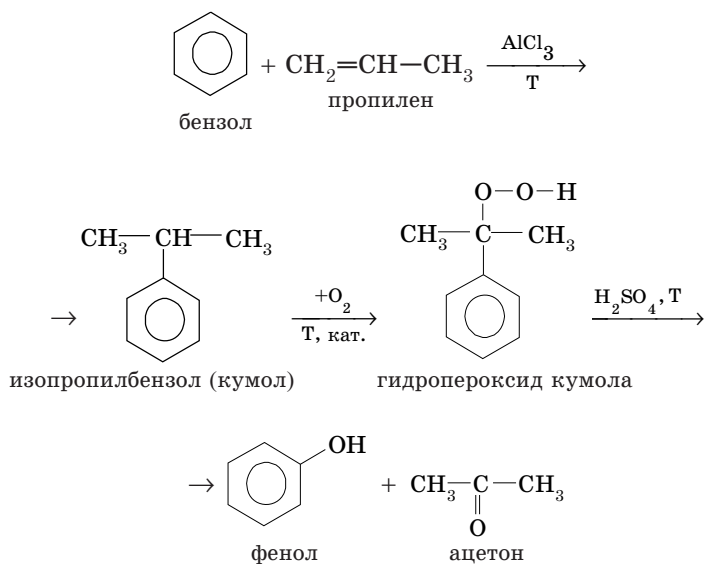
1. Сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочами:



2. Взаимодействие арилгалогенидов со щелочами (щелочной гидролиз):



3. Кумольный способ:



Наряду с фенолом образуется имеющий важное практическое значение кетон — *ацетон*. Фенол и ацетон разделяют путем фракционной перегонки.

Биологическая роль фенолов.

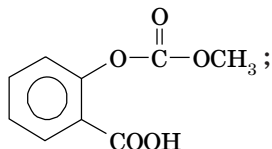
Применение фенола и его производных в медицине

В биологических объектах фенолы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях обмена веществ, включая фотосинтез у растений; являются регуляторами процессов жизнедеятельности.

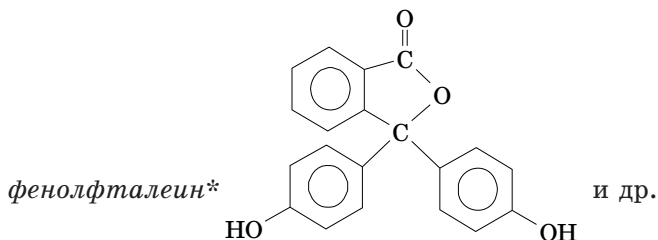
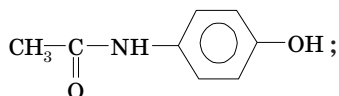
Водные растворы фенола применяются как антисептическое и дезинфицирующее средство.

Фенол используется в синтезе многих лекарственных препаратов. Например, его производными являются такие известные лекарства, как:

аспирин (ацетилсалициловая кислота):



парацетамол (пара-ацетаминофенол):

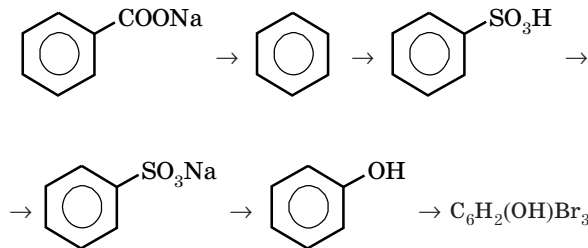


* Фенолфталеин, как известно, является одним из кислотно-основных индикаторов, а в медицинской практике используется в качестве слабительного средства (раньше выпускался под названием «пурген»).

Вопросы, упражнения и задачи

1. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: метанол $\rightarrow$ H_2 $\rightarrow$ этанол $\rightarrow$ H_2O $\rightarrow$ пропанол-1 $\rightarrow$ CO_2 $\rightarrow$ фенол?
2. 14,7 г смеси фенола и ароматического углеводорода—гомолога бензола обработали бромной водой, при этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что молярное соотношение фенола и углеводорода равно 2 : 1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.
3. Как, исходя из карбида алюминия и не используя каких-либо органических веществ, можно осуществить синтез фенола? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Какое из следующих веществ проявляет наиболее выраженные кислотные свойства: фенол; вода; 2,4,6-тринитрофенол, этанол?
5. Установите соответствие между тривиальным названием фенола и его названием по заместительной номенклатуре:

1) гидрохинон	А) гидроксibenзол
2) о-крезол	Б) 1,4-дигидроксibenзол
3) пирокатехин	В) 1,3-дигидроксibenзол
4) резорцин	Г) 1,2-дигидроксibenзол
5) карболовая кислота	Д) 1-гидрокси-2-метилбензол
	Е) 1-гидрокси-3-метилбензол.
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите все органические вещества, участвующие в этих реакциях.

3.3.3. Альдегиды

Определение, общая формула, классификация

● *Альдегиды — это органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, связанную с углеводородным радикалом.*

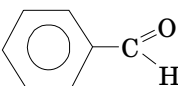
Общая формула: $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ (для простейшего альдегида $\text{R}=\text{H}$)

По строению углеводородного радикала альдегиды классифицируют на:

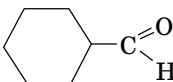
— **предельные**, например: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$

— **непредельные**, например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$

пропеналь (акролеин)

— **ароматические**, например: 

бензальдегид (бензойный альдегид)

— **алициклические**, например: 

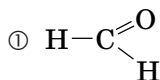
циклогексанкарбальдегид

Предельные альдегиды

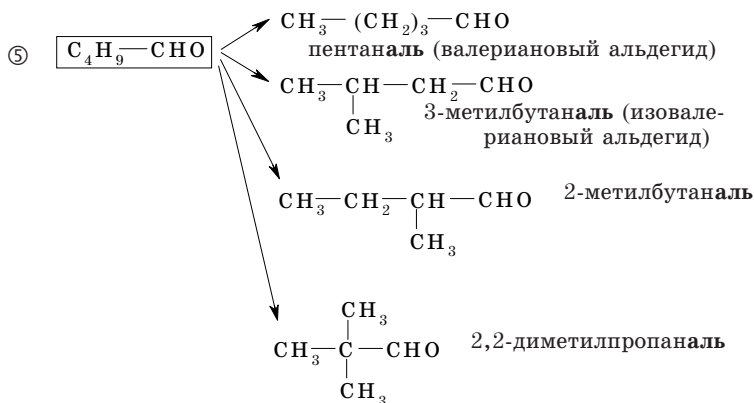
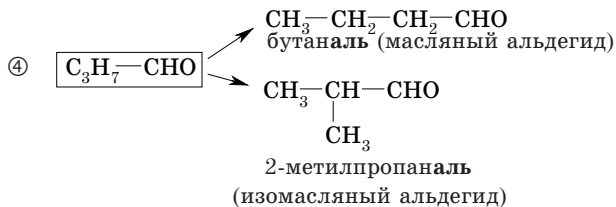
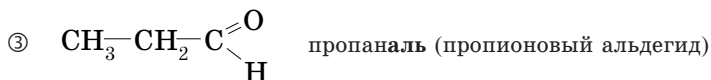
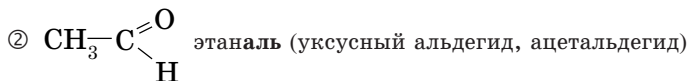
Общая формула, гомологический ряд,
изомерия, номенклатура

Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ ($n \geq 0$)

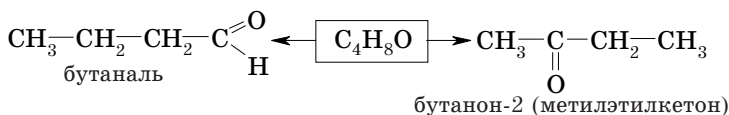
или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($n \geq 1$)



метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)



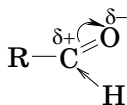
Альдегиды изомерны другому классу соединений — кетонам $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}-\text{R}'$; например:



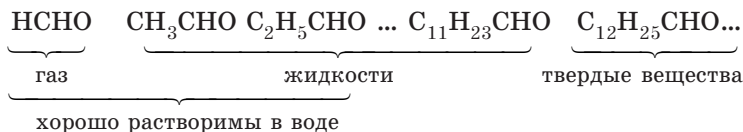
Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$, поэтому называются **карбонильными соединениями**.

Электронное строение альдегидной группы

Атом углерода альдегидной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому все σ -связи в этой группе располагаются в одной плоскости. Облака p -электронов, образующих π -связь, перпендикулярны этой плоскости и легко смещаются к более электроотрицательному атому кислорода. Поэтому **двойная связь $C=O$** (в отличие от двойной связи $C=C$ в алкенах) **сильно поляризована**.



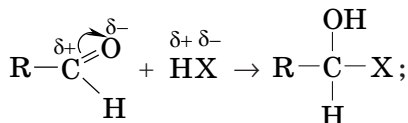
Физические свойства



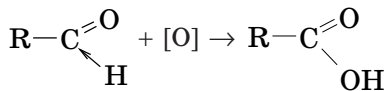
Химические свойства

Альдегиды — реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции. Наиболее характерны для альдегидов:

- а) **реакции присоединения** по карбонильной группе; причем реагенты типа HX присоединяются следующим образом:



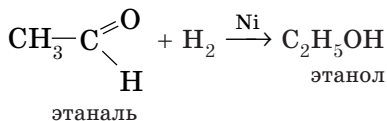
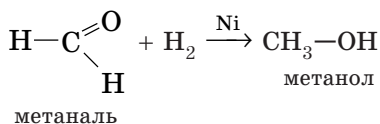
- б) **реакции окисления** связи $C-H$ альдегидной группы, в результате которых образуются карбоновые кислоты:



I. Реакции присоединения

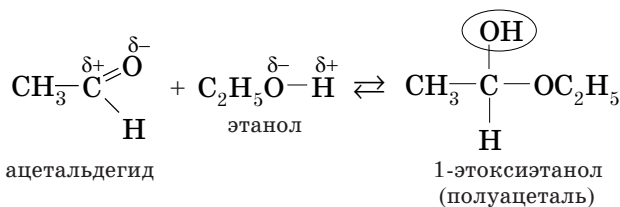
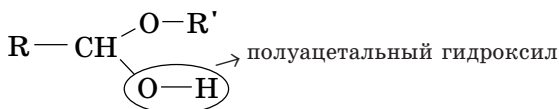
1. Гидрирование

Как уже отмечалось в параграфе 3.3.1, продуктами гидрирования альдегидов являются первичные спирты; например:

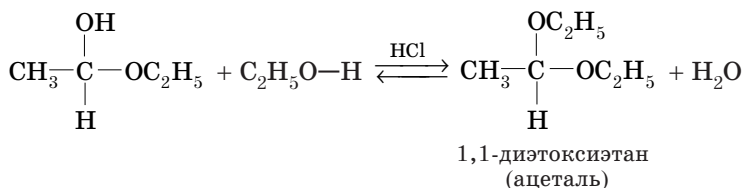


2. Присоединение спиртов

В результате реакций между альдегидами и спиртами образуются *полуацетали*, которые можно рассматривать как неполные простые эфиры двухатомных спиртов, содержащих OH-группы у одного атома углерода:



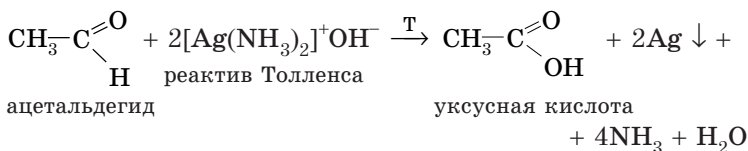
В избытке спирта в присутствии HCl полуацетали превращаются в *ацетали*:



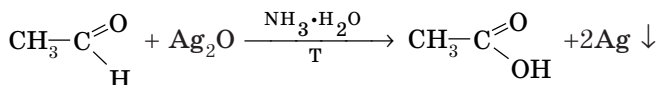
Ацетали представляют собой полные простые эфиры двухатомных спиртов $\text{R}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (в отличие от этих спиртов, полуацетали и ацетали более устойчивы).

II. Реакции окисления

1. Реакция «серебряного зеркала»



Или упрощенно:



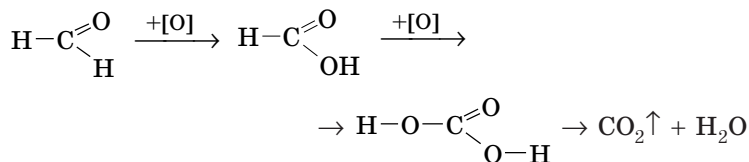
Эта реакция является *качественной реакцией на альдегидную группу* (на стенках реакционного сосуда образуется зеркальный налет металлического серебра).

2. Реакция с гидроксидом меди (II)



Эта реакция также является *качественной реакцией на альдегидную группу* (выпадает красный осадок Cu_2O).

Обратите внимание, что формальдегид окисляется различными О-содержащими окислителями сначала до муравьиной кислоты и далее — до H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$):

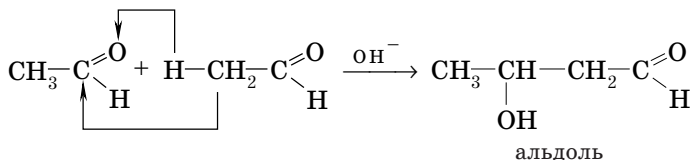


III. Реакции ди-, три- и полимеризации

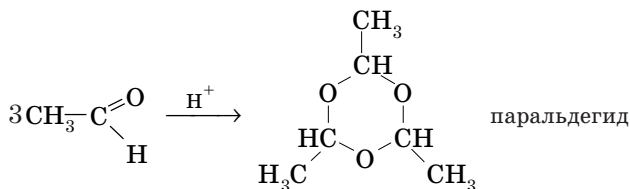
1. Альдольная конденсация

В результате взаимодействия в щелочной среде двух молекул ацетальдегида образуется 3-гидроксипропаналь.

Поскольку это соединение содержит спиртовую группу —ОН и альдегидную группу —СН=О, его назвали *альдолом* (альдегид + спирт):

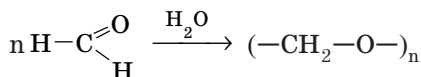


2. Тримеризация ацетальдегида

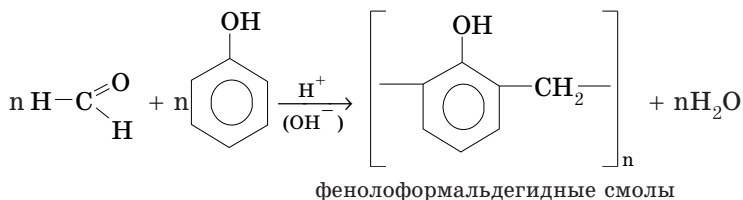


3. Полимеризация формальдегида

При длительном хранении *формалина* (40% -ный водный раствор формальдегида) в нем происходит полимеризация с образованием белого осадка *параформы*:

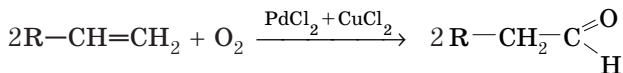


IV. Реакции поликонденсации формальдегида с фенолом

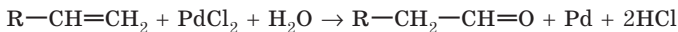


Способы получения

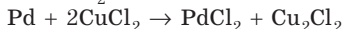
1. *Окисление алкенов кислородом воздуха в присутствии хлоридов меди и палладия:*



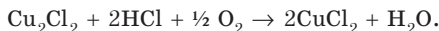
Интересен механизм этой реакции. На самом деле алкен окисляется хлоридом палладия:



Восстановившийся Pd затем окисляется хлоридом меди (II), при этом регенерируется PdCl₂:

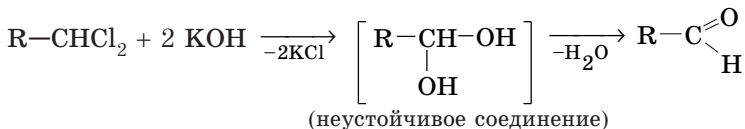


Образующийся хлорид меди (I) окисляется кислородом воздуха до CuCl₂:

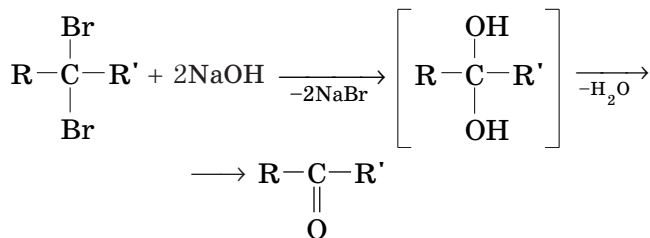


2. Щелочной гидролиз дигалогеналканов, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода

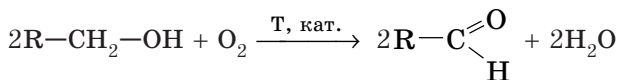
Если 2 атома галогена связаны с первичным атомом углерода, то образуются альдегиды:



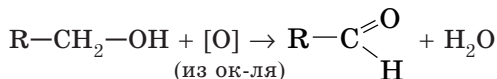
При гидролизе дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у вторичного атома углерода, образуются кетоны:



3. Каталитическое окисление спиртов кислородом воздуха

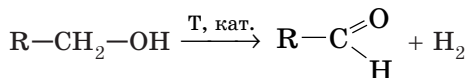


4. Окисление первичных спиртов различными окислителями (CrO₃, MnO₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ и др.)



Это окисление часто бывает трудно остановить на стадии образования альдегида, поскольку альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот.

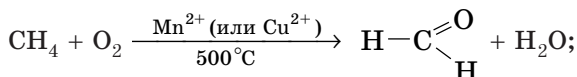
5. Каталитическое дегидрирование первичных спиртов



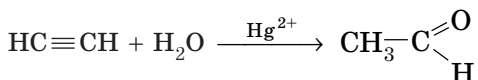
Название «альдегиды» возникло именно от этого способа их получения (от лат. *alcohol dehydrogenatus* — спирт дегидрированный).

6. Специфические способы получения формальдегида и ацетальдегида:

а) каталитическое окисление метана:



б) гидратация ацетилена (реакция Кучерова):



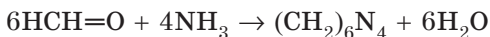
Биологическая роль альдегидов.

Применение альдегидов и их производных в медицине

Альдегиды участвуют в процессах обмена веществ. Например, ацетальдегид образуется в организме при действии на этанол фермента алкогольдегидрогеназы, который содержится, главным образом, в печени. Присутствие этого фермента в организме человека необходимо для превращения небольших количеств этанола, образующихся при расщеплении углеводов, а также больших количеств этого спирта, являющегося результатом жизнедеятельности бактерий в кишечном тракте человека.

Формальдегид широко применяется в медицине в виде 40%-ного водного раствора, называемого *формалином*, для консервации биологических препаратов. Это применение обусловлено бактерицидными свойствами формальдегида.

При взаимодействии формальдегида с аммиаком образуется *гексаметилентетрамин (уротропин)*:



Уротропин применяется для лечения воспалительных заболеваний мочевых путей, поскольку при гидролизе в кислой среде он разлагается с образованием формальдегида, который, выходясь с мочой, убивает болезнетворные микроорганизмы.

Продукт тримеризации ацетальдегида — *паральдегид* — применяется в качестве снотворного и успокаивающего средства.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Установите соответствие между названием альдегида по заместительной номенклатуре и его тривиальным названием:

1) пропеналь	А) ацетальдегид
2) бутаналь	Б) валериановый альдегид
3) пентаналь	В) акролеин
4) метаналь	Г) масляный альдегид
5) этаналь	Д) формальдегид.
2. Установите соответствие между формулой вещества и названием реакции, с помощью которой из этого вещества можно получить ацетальдегид:

1) CH_3CHCl_2	А) каталитическое окисление
2) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Б) гидратация
3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	В) гидролиз
4) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Г) дегидрирование или окисление
3. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения. Напишите уравнения описанных реакций.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) 1,2-дихлорпропан $\rightarrow$ пропен $\rightarrow$ пропаналь $\rightarrow$ пропионовая кислота $\rightarrow$ пропионат натрия $\rightarrow$ этан $\rightarrow \text{CO}_2$;
 - б) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$.
5. При окислении предельного альдегида аммиачным раствором оксида серебра (I) выделилось 10,8 г осадка и образовалась кислота, которая при кипячении с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты превратилась в 2,2 г соответствующего сложного эфира. Установите формулу исходного альдегида, если известно, что реакция его окисления протекает количественно, а реакция этерификации — с 50%-ным выходом.

3.3.4. Карбоновые кислоты

Определение, общая формула, классификация

● *Карбоновыми кислотами называются производные УВ, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп —COOH.*

Общая формула: $\text{R} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \right)_n \quad (n \geq 1)$

Карбоновые кислоты классифицируют:

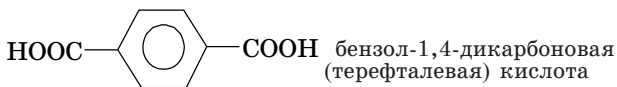
а) По **основности** (т. е. числу карбоксильных групп в молекуле) на:

— **одноосновные (монокарбоновые)** RCOOH , например:



— **двухосновные (дикарбоновые)** $\text{R}(\text{COOH})_2$, например:

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ пропандиовая (малоновая) кислота



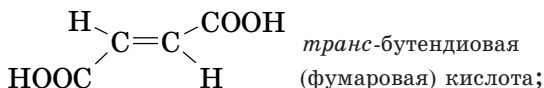
— **трехосновные (трикарбоновые)** $\text{R}(\text{COOH})_3$ и т. д.

б) По **строению углеводородного радикала** на:

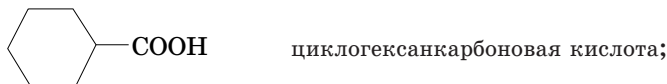
— **алифатические**

предельные, например: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$;

непредельные, например: $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
пропеновая (акриловая) кислота



— **алициклические**, например:




c1ccccc1C(=O)O

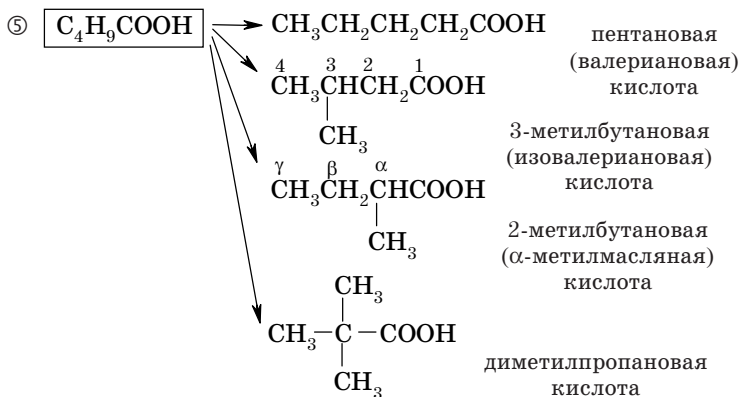
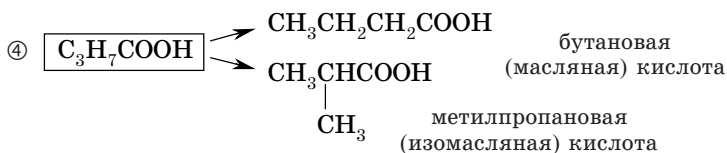
OC(=O)c1ccccc1C(=O)O

Предельные монокарбоновые кислоты

① HCOOH метановая (муравьиная) кислота

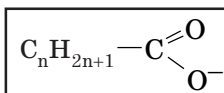
② CH_3COOH этановая (уксусная) кислота

③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ пропановая (пропионовая) кислота

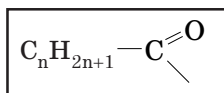


563

В представленной ниже таблице приведены формулы и названия кислотных остатков и кислотных радикалов важнейших карбоновых кислот.



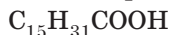
— кислотный остаток



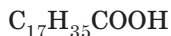
— кислотный радикал (ацил)

Кислота	Кислотный остаток	Кислотный радикал (ацил)
НСООН муравьиная	НСОО— формат	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$ формил
CH ₃ COOH уксусная	CH ₃ COO— ацетат	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$ ацетил
CH ₃ CH ₂ COOH пропионовая	CH ₃ CH ₂ COO— пропионат	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$ пропионил
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO— бутират	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \end{array}$ бутирил
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ COO— валеринат	
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH капроновая	CH ₃ (CH ₂) ₄ COO— капронат	

*Высшие предельные карбоновые кислоты**



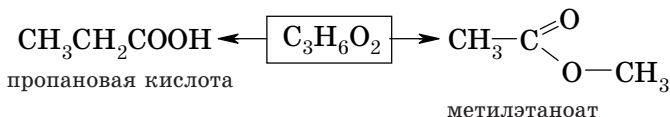
[CH₃(CH₂)₁₄COOH] гексадекановая (пальмитиновая) кислота



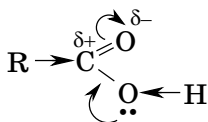
[CH₃(CH₂)₁₆COOH] октадекановая (стеариновая) кислота

* Высшими называются карбоновые кислоты, содержащие более 10 атомов углерода. Пальмитиновая и стеариновая кислоты представляют особый интерес, так как остатки этих кислот входят в состав природных жиров.

Карбоновые кислоты изомерны другому классу соединений — **сложным эфирам**, например:

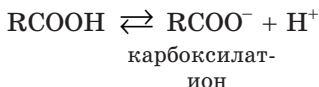


Электронное строение карбоксильной группы

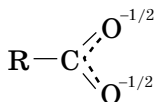


Показанное в формуле смещение электронной плотности в сторону карбонильного атома кислорода обуславливает сильную поляризацию связи O—H, в результате чего облегчается отрыв атома водорода в виде протона — в водных растворах происходит процесс **кислотной диссоциации**:

дит процесс **кислотной диссоциации**:

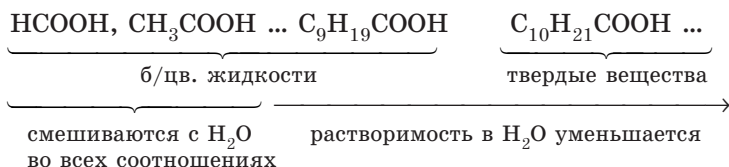


В карбоксилат-ионе имеет место *p*, π -сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с *p*-облаками, образующими π -связь, в результате происходит делокализация π -связи и равномерное распределение отрицательного заряда между двумя атомами кислорода:

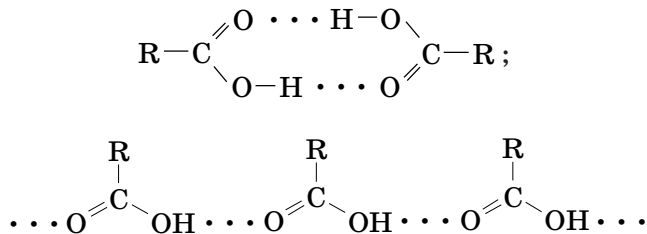


В связи с этим для карбоновых кислот, в отличие от альдегидов, **не характерны реакции присоединения**.

Физические свойства

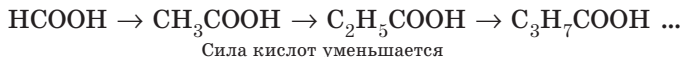


Температуры кипения кислот значительно выше температур кипения спиртов и альдегидов с тем же числом атомов углерода, что объясняется образованием циклических и линейных ассоциатов между молекулами кислот за счет водородных связей:



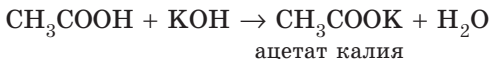
Химические свойства

С ростом числа атомов углерода в гомологическом ряду кислот их константы диссоциации уменьшаются, что связано с усилением положительного индуктивного эффекта углеводородного радикала:

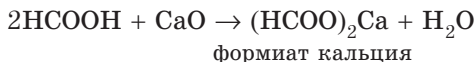


I. Кислотные свойства (образуются соли карбоновых кислот*)

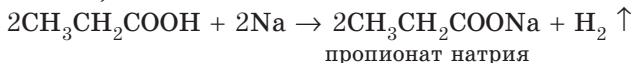
1. Реакции нейтрализации



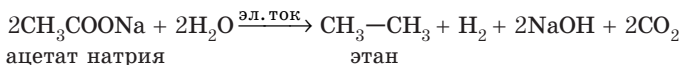
2. Реакции с основными оксидами



3. Реакции с металлами



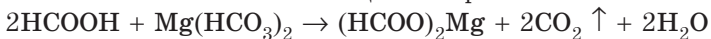
* Одним из применений солей карбоновых кислот является электролиз их водных растворов, в результате которого образуются насыщенные углеводороды (*реакция Кольбе*), например:



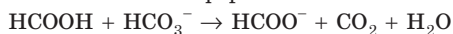
4. Реакции с солями более слабых кислот



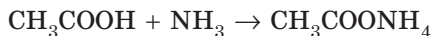
ацетат натрия



формиат магния



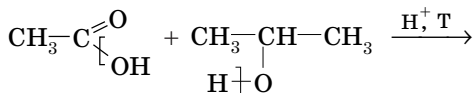
5. Реакции с аммиаком



ацетат аммония

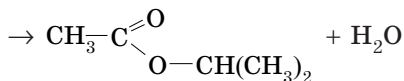
II. Замещение группы —ОН

1. Взаимодействие со спиртами (реакции этерификации)



уксусная
кислота

пропанол-2

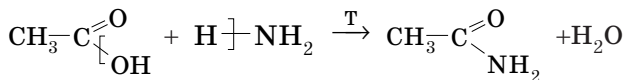


изопропилэтанойт (изопропилацетат)

2. Взаимодействие с аммиаком при нагревании

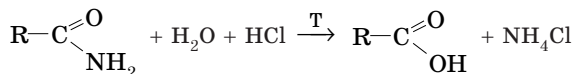
В результате образуются **амиды кислот** — продукты замещения ОН-группы на аминогруппу —NH₂, имеющие

общую формулу $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$:

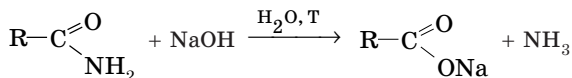


этанамид (ацетамид)

Амиды кислот $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ гидролизуются с образованием кислот:

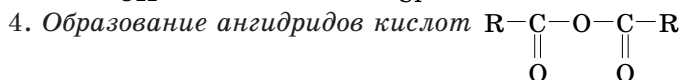
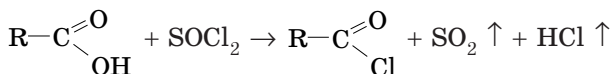
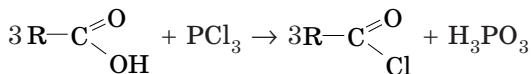
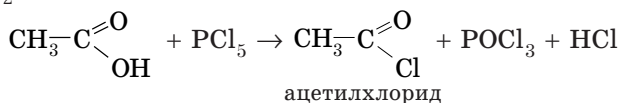


или их солей:

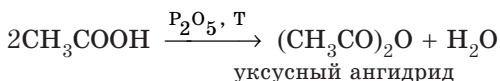
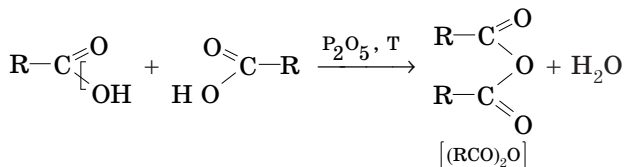


3. *Образование галогенангидридов кислот*, т. е. продуктов замещения OH-группы атомом галогена. Наибольшее значение имеют *хлорангидриды*.

Хлорирующие реагенты — PCl_3 , PCl_5 , тионилхлорид SOCl_2 .



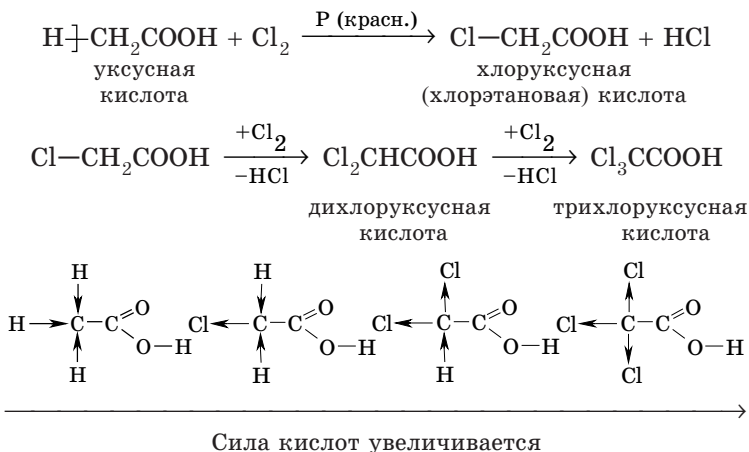
Ангидриды кислот образуются в результате межмолекулярной дегидратации кислот при их нагревании в присутствии оксида фосфора (V) в качестве водоотнимающего средства:



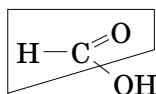
Ангидриды кислот образуются также при взаимодействии хлорангидридов кислот с безводными солями карбоновых кислот; при этом можно получать смешанные ангидриды различных кислот; например:



III. Реакции замещения атомов водорода у α -углеродного атома

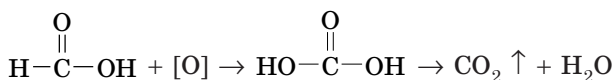


Особенности строения и свойств муравьиной кислоты

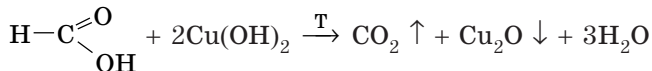
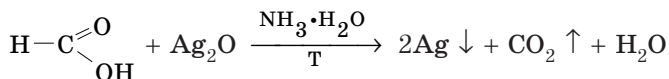


Молекула муравьиной кислоты, в отличие от других карбоновых кислот, содержит в своей структуре **альдегидную группу**.

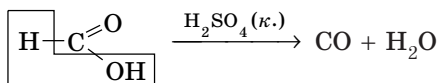
Муравьиная кислота вступает в реакции, характерные как для кислот, так и для альдегидов. Проявляя свойства альдегида, она легко окисляется до угольной кислоты:



В частности, HCOOH окисляется аммиачным раствором Ag_2O и гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, т. е. дает качественные реакции на альдегидную группу:



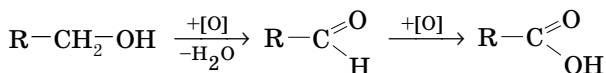
При нагревании с концентрированной H_2SO_4 муравьиная кислота разлагается на оксид углерода (II) и воду:



Способы получения предельных монокарбоновых кислот

1. Окисление спиртов и альдегидов

Общая схема окисления спиртов и альдегидов:

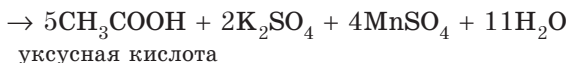


В качестве окислителей используют KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 и другие реагенты.

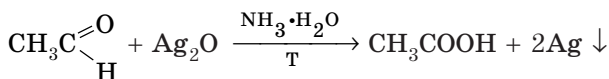
Например:



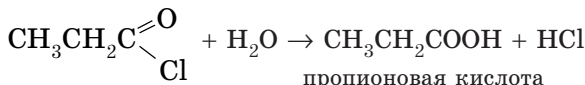
этанол



уксусная кислота

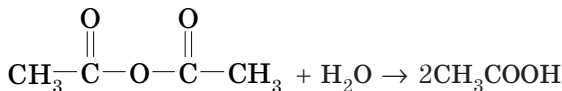


2. Гидролиз галогенангидридов и ангидридов кислот



пропионилхлорид

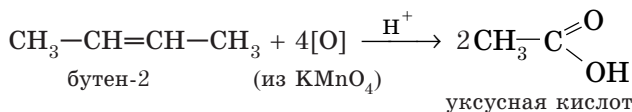
пропионовая кислота



уксусный ангидрид

уксусная кислота

3. Окислительное расщепление двойных и тройных связей в алкенах и алкинах



бутен-2

(из KMnO_4)

уксусная кислота


$$\text{CH}_3\text{--Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{N} + \text{NaBr}$$

метилбромид
(бромметан)

нитрил
уксусной кислоты
(ацетонитрил)

$$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{\textbackslash} \\ \text{OH} \end{array} + \text{NH}_3$$
$$\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{T, P}} \text{HCOONa} \text{ формиат натрия}$$

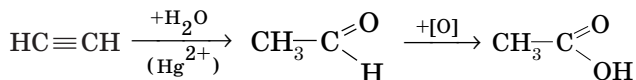
$$2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$

мүдавьяная кислота

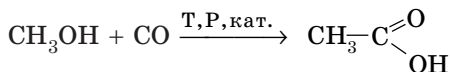
$$\text{H} \begin{array}{|c} \text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{T}} \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{CO}_2$$

571

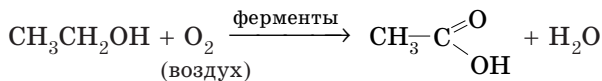
б) синтез из ацетилена



в) каталитическое карбонилирование метанола



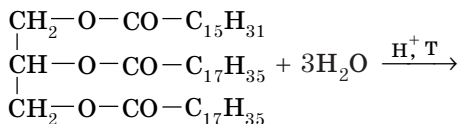
г) уксуснокислородное аэробное брожение этанола



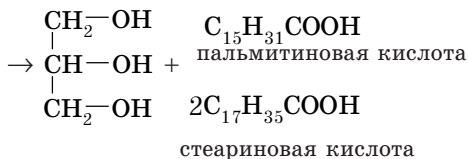
Так получают пищевую уксусную кислоту.

7. Получение высших карбоновых кислот

Высшие карбоновые кислоты обычно получают в результате гидролиза природных жиров; например:



пальмитодистеарин



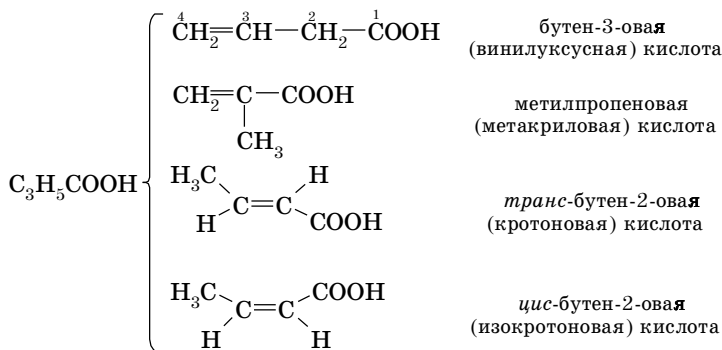
Непредельные монокарбоновые кислоты

Наиболее важными среди непредельных кислот являются *алкеновые кислоты*, т. е. кислоты, содержащие в углеводородном радикале двойную связь $\text{C}=\text{C}$. Их общая формула:



Простейшими представителями алкеновых кислот являются:

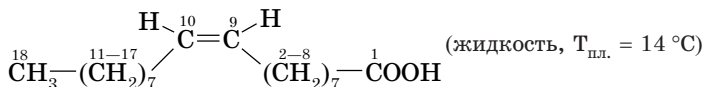




Особый интерес представляют *высшие непредельные кислоты*, остатки которых входят в состав растительных масел:

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ — олеиновая кислота,

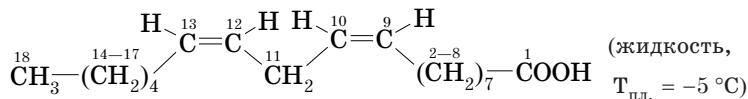
или *цис*-октадецен-9-овая кислота



(*Транс*-изомер олеиновой кислоты называется *элаидиновой кислотой*.)

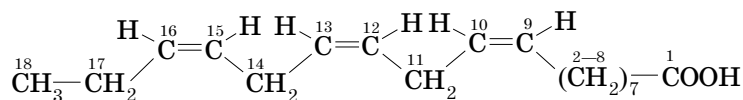
$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ — линолевая кислота,

или *цис,цис*-октадекадиен-9,12-овая кислота

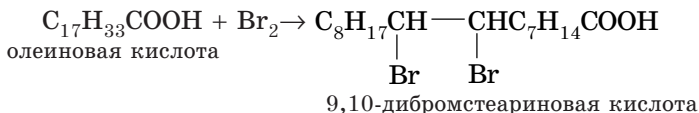
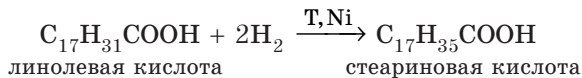


$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ — линоленовая кислота,

или *цис,цис,цис*-октадекатриен-9,12,15-овая кислота

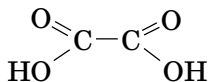


Кроме общих свойств карбоновых кислот, для непредельных кислот характерны реакции присоединения по кратным связям в углеводородном радикале. Так, непредельные кислоты, как и алкены, гидрируются и обесцвечивают бромную воду, например:



Отдельные представители дикарбоновых кислот

Предельные дикарбоновые кислоты



этандиовая (щавелевая) кислота
(соли и эфиры — оксалаты)



пропандиовая (малоновая) кислота
(соли и эфиры — малонаты)



бутандиовая (янтарная) кислота
(соли и эфиры — сукцинаты)

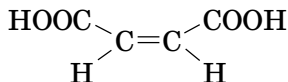


пентандиовая (глутаровая) кислота
(соли и эфиры — глутараты)

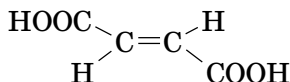


гександиовая (адипиновая) кислота
(соли и эфиры — адипинаты)

Непредельные дикарбоновые кислоты



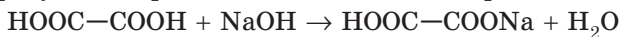
цис-бутендиовая (малеиновая) кислота



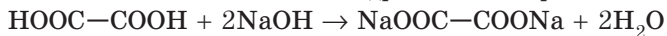
транс-бутендиовая (фумаровая) кислота

Дикарбоновые кислоты во многом сходны с монокрбоновыми, однако являются более сильными. Например, щавелевая кислота сильнее уксусной почти в 200 раз.

Дикарбоновые кислоты ведут себя как двухосновные и образуют два ряда солей — кислые и средние:



гидрооксалат натрия



оксалат натрия

Биологическая роль карбоновых кислот. Применение карбоновых кислот и их производных в медицине

Различные карбоновые кислоты играют важную роль в метаболизме. Они поступают в организм с пищевыми продуктами или образуются из других органических веществ в результате обменных процессов. Например, высшие карбоновые кислоты получаются в результате гидролиза пищевых жиров. Целый ряд карбоновых кислот образуются в качестве промежуточных продуктов в многостадийном процессе окисления глюкозы; некоторые из этих кислот являются трикарбоновыми, поэтому данный процесс называется *циклом трикарбоновых кислот* (или *циклом Кребса* по имени открывшего его ученого).

В медицине применяется 1,25% -ный раствор муравьиной кислоты в этаноле в качестве раздражающего наружного средства при ревматических болях. Этот препарат называется *муравьиным спиртом*; он является сильным ядом, его нельзя принимать внутрь.

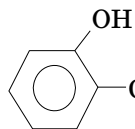
Изовалериановая (3-метилбутановая) кислота $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ в свободном виде и в виде сложных эфиров находится в корнях валерианы. Настойка валерианы в этаноле используется при сердечно-сосудистых заболеваниях. Метилвый эфир изовалериановой кислоты входит в состав *валидола*.

Метилвый эфир метакриловой (2-метилпропеновой) кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ полимеризуется в *полиметилметакрилат* (плексиглас, органическое стекло) — полимер, используемый в самых разных областях, в том числе и медицине.

Бензойная кислота  — обладает анти-

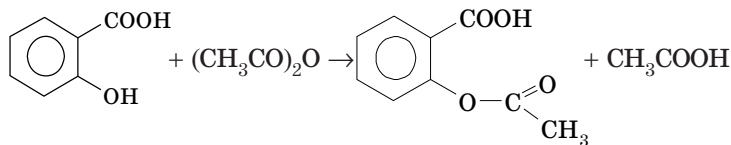
септическими свойствами, входит в состав мазей и присыпок, применяемых при лечении кожных заболеваний.

Салициловая (o-гидроксибензойная) кислота



— один из первых анальгетиков, нашедших широкое применение в медицинской практике.

Известное лекарство — *аспирин*, или *ацетилсалициловую кислоту* — получают ацелированием салициловой кислоты уксусным ангидридом:



Вопросы, упражнения и задачи

- Даны вещества: 1) уксусная кислота; 2) угольная кислота; 3) пропионовая кислота; 4) фенол; 5) этанол; 6) хлоруксусная кислота. Расположите эти вещества в порядке усиления их кислотных свойств в водных растворах.
- Установите соответствие между формулой карбоновой кислоты и ее тривиальным названием:

1) $\text{HOOC}-\text{COOH}$	А) изомасляная кислота
2) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Б) пальмитиновая кислота
3) HCOOH	В) олеиновая кислота
4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Г) щавелевая кислота
5) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Д) муравьиная кислота
6) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Е) акриловая кислота
- Определите массы уксусного ангидрида и воды, которые необходимы для приготовления 600 г 30%-ного раствора уксусной кислоты.
- При сгорании смеси муравьиной, уксусной и щавелевой кислот образуется 2,016 л углекислого газа (н. у.). На нейтрализацию такой же смеси кислот требуется 200 г 1,4%-ного раствора гидроксида натрия. Найдите массу уксусной кислоты в исходной смеси.
- Установите формулу кислоты на основании следующих данных: а) массовые доли углерода, водорода и кислорода в этой кислоте равны соответственно 40,68%, 5,08% и 54,24%; б) кислая натриевая соль этой двухосновной кислоты содержит 16,42% натрия.
- На нейтрализацию смеси муравьиной и уксусной кислот израсходовано 10 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 0,40 и плотностью 1,40 г/мл. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком аммиачного раствора оксида

серебра (I) образовалось 8,64 г серебра. Определите массовую долю уксусной кислоты в смеси.

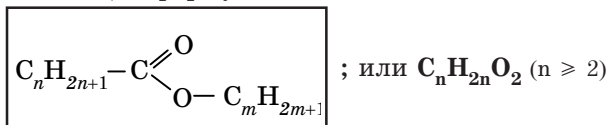
7. К смеси бензойной кислоты и фенола прибавляли бромную воду до прекращения ее обесцвечивания; при этом было затрачено 1,5 кг бромной воды с массовой долей брома 3,2%. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси, если известно, что такое же количество этой смеси может вступить в реакцию с 72 мл 10%-ного водного раствора едкого натра (плотность 1,11 г/мл).

3.3.5. Сложные эфиры. Жиры (триглицериды)

Сложные эфиры предельных одноатомных спиртов и монокарбоновых кислот (алкилалканоаты)

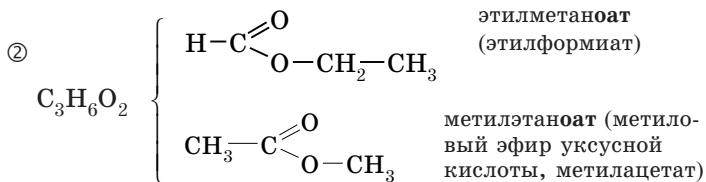
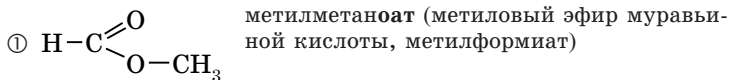
● *Алкилалканоаты — производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на алкильный радикал; или это продукты замещения гидроксильного атома водорода в спиртах на кислотный радикал (ацил).*

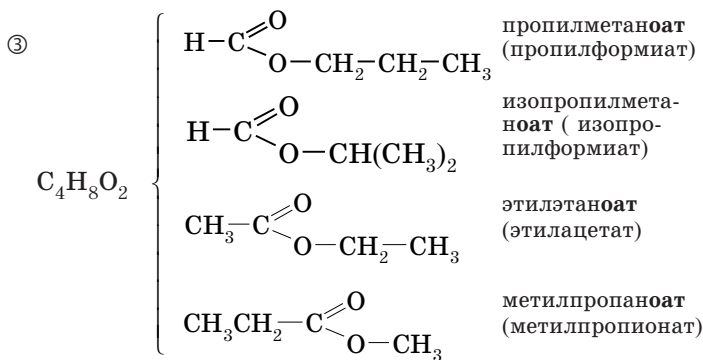
Их общая формула:



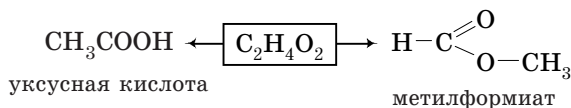
($n \geq 0$; $m \geq 1$)

Первыми членами гомологического ряда алкилалканоатов являются:





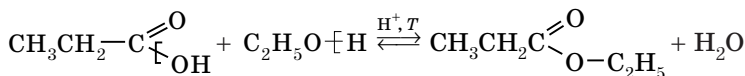
Сложные эфиры (алкилалканоаты) изомерны предельным монокарбоновым кислотам; например:



Физические свойства. Сложные эфиры низших гомологов кислот и спиртов — бесцветные легкокипящие жидкости с приятным запахом; используются как ароматические добавки к пищевым продуктам и в парфюмерии. В воде сложные эфиры растворяются плохо.

Способы получения:

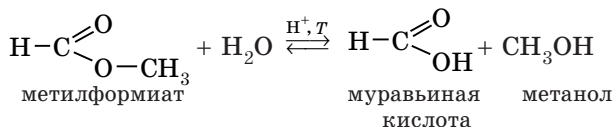
1. Извлечение из природных продуктов.
2. Взаимодействие кислот со спиртами (**реакции этерификации**); например:

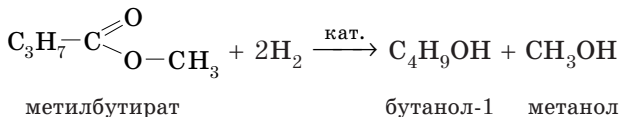
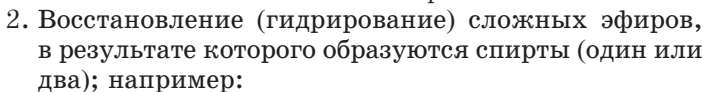


Химические свойства:

1. Наиболее характерны для сложных эфиров **реакции кислотного или щелочного гидролиза** (омыление).

Это реакции, обратные реакциям этерификации. Например:





● **Жиры (триацилглицерины)** — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот (в состав некоторых жиров входят остатки и низших карбоновых кислот).

Остаток глицерина

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$

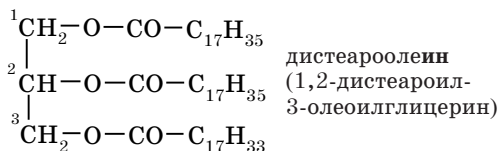
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$

Ацильные остатки высших карбоновых кислот (ВКК)

1) по однородности ацильных остатков на:

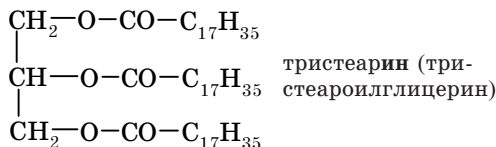
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{--O--CO--C}_{15}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH--O--CO--C}_{15}\text{H}_{31} \\ | \\ \text{CH}_2\text{--O--CO--C}_{15}\text{H}_{31} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{трипальмитин} \\ \text{(трипальмитоил-} \\ \text{глицерин)} \end{array}$$

579



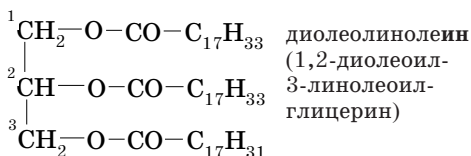
2) по агрегатному состоянию на:

— **твердые жиры**, содержащие остатки насыщенных карбоновых кислот (чаще всего пальмитиновой и стеариновой), например:



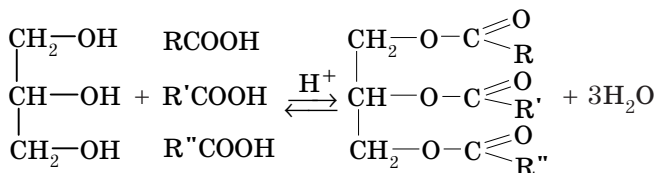
Остатки насыщенных кислот преобладают в жирах **животного происхождения** (бараний жир, сливочное масло и др.);

— **жидкие жиры**, содержащие остатки ненасыщенных карбоновых кислот (чаще всего олеиновой, линолевой и линоленовой), например:



Остатки ненасыщенных кислот преобладают в жирах растительного происхождения (**растительные масла**: подсолнечное, оливковое, касторовое и др.).

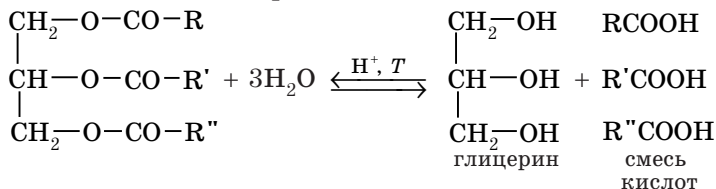
Получение жиров. Впервые синтез жиров был осуществлен в 1854 г. французским химиком и государственным деятелем М. Бертло, который осуществил этерификацию глицерина высшими карбоновыми кислотами (*реакция Бертло*):



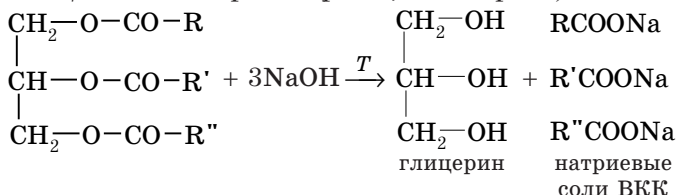
Физические свойства. При комнатной температуре жиры — твердые, мажebные или жидкие вещества. Жиры практически не растворимы в воде, но умеренно растворимы в спирте и хорошо растворимы во многих неполярных или малополярных органических растворителях — эфире, бензоле, хлороформе, бензине.

Химические свойства

1. Кислотный гидролиз



2. Щелочной гидролиз (реакция Шевреля)



Образующиеся в результате щелочного гидролиза натриевые или калиевые соли ВКК представляют собой **мыла** (соответственно — твердые и жидкие); поэтому эти реакции часто называют **омылением жиров**.

3. Ферментативный гидролиз

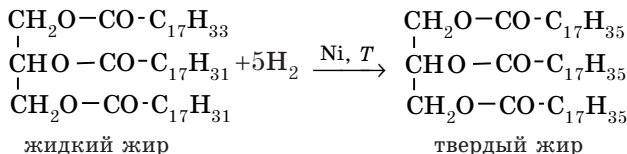
В организмах человека и животных жиры, поступающие в составе пищи, подвергаются гидролитическому расщеплению с участием специальных ферментов — **липаз*** (уравнение аналогично уравнению кислотного гидролиза).

4. Водный гидролиз

Промышленный метод гидролиза жиров заключается в обработке их водяным паром при температуре ~200 °С под давлением (уравнение аналогично уравнению кислотного гидролиза).

* Это название происходит от термина «липиды», являющегося названием обширной группы природных органических соединений, включающей жиры и жироподобные вещества. Отличительной особенностью липидов является нерастворимость в воде.

5. Гидрогенизация (гидрирование) жидких жиров

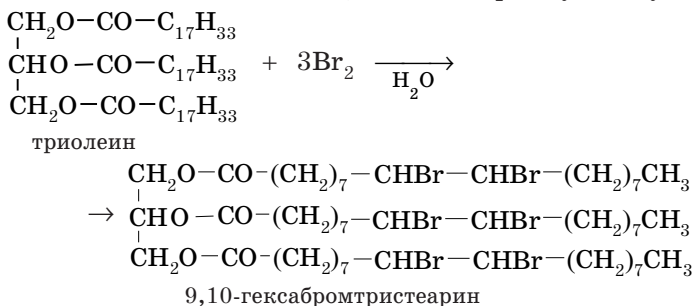


(1 моль данного жира может максимально присоединить 5 моль H_2 , так как в радикале $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ содержится 1 двойная связь, а в каждом радикале $-\text{C}_{17}\text{H}_{31}$ — по 2 двойные связи; итого 5 двойных связей.)

Таким путем из растительных масел в промышленности получают твердые жиры, являющиеся основой для производства **маргарина**.

6. Присоединение галогенов жидкими жирами

Растительные масла обесцвечивают бромную воду:



Жиры: биологическая роль и применение в медицине

Жиры составляют основу питания человека и по энергетической ценности вдвое превышают белки и углеводы (при сгорании 1 г жира выделяется примерно 39 кДж теплоты).

У растений триглицериды встречаются в основном в семенах и плодах, а у животных и человека — в подкожном слое, между мышечными волокнами и в брюшной полости. Жиры предохраняют организм от тепловых потерь, так как являются плохим проводником тепла.

Входящие в состав жиров ненасыщенные кислоты, в отличие от насыщенных, не синтезируются в организме, и человек должен получать их с пищей, главным обра-

зом, с растительными маслами. Для профилактики и лечения некоторых заболеваний, связанных с недостатком ненасыщенных жирных кислот, применяется препарат *линтол*, представляющий собой смесь этиловых эфиров жирных кислот, получаемых из льняного масла, содержащего более 85% ненасыщенных кислот.

В фармации жиры широко используются как мазевые основы, а масла — в приготовлении масляных растворов лекарственных средств.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Чему равно число изомерных сложных эфиров, образующих при кислотном гидролизе кислоту состава $C_5H_{10}O_2$ и спирт состава C_3H_8O ? Напишите их формулы и названия.
2. Даны два жира, имеющие следующие брутто-формулы: $C_{53}H_{102}O_6$ и $C_{57}H_{100}O_6$. Напишите возможные структурные формулы этих триглицеридов. Какой из них при обычных условиях является твердым, а какой — жидким?
3. При гидролизе 25 г смеси этиловых эфиров муравьиной и уксусной кислот было прибавлено 65,57 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Избыток щелочи по окончании реакций гидролиза нейтрализован 100 мл раствора серной кислоты, содержащем в 1 л 0,5 моль этой кислоты. Определите процентное содержание эфиров в исходной смеси.
4. При щелочном гидролизе сложного эфира были выделены 28,8 г натриевой соли бензойной кислоты и неизвестный спирт. Его сожгли, и продукты сгорания пропустили через трубку, заполненную безводным сульфатом меди (II), который при этом увеличил свою массу на 14,4 г и изменил цвет. Установить структурную формулу и количество исходного сложного эфира, если известно, что образующий его предельный одноатомный спирт окисляется (без изменения скелета) с образованием вещества, вытесняющего углекислый газ из водного раствора гидрокарбоната натрия.
5. Для гидрирования некоторого образца жира необходим 1 моль водорода. При нагревании продукта гидрогенизации в подкисленном водном растворе образуется смесь глицерина и только одной кислоты общей массой 188,8 г. При обработке кислоты избытком раствора карбоната натрия выделяется 6,72 л газа (н. у.). Вычислите молярную массу жира и приведите одну из его возможных структурных формул.

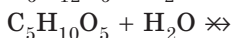
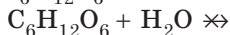
3.3.6. Углеводы

● *Углеводы — обширный класс природных кислородсодержащих органических соединений, состав которых обычно соответствует эмпирической формуле $C_n(H_2O)_m$ (т. е. углерод + вода, отсюда название), где n и $m \geq 3$.*

Однако существуют и углеводы, состав которых не соответствует приведенной формуле.

По способности гидролизаться углеводы делятся на:

а) **простые углеводы**, или **моносахариды** — не гидролизующиеся углеводы. К ним относятся, например, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, рибоза $C_5H_{10}O_5$ и др.

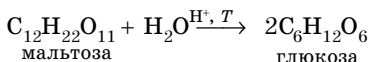
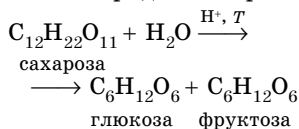


б) **сложные углеводы** — углеводы, гидролизующиеся с образованием моносахаридов.

Сложные углеводы

Дисахариды

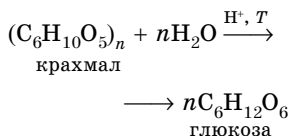
В результате гидролиза из одной молекулы дисахарида образуются 2 молекулы одного или различных моносахаридов. Например:



Полисахариды

В результате гидролиза из одной молекулы полисахарида образуются n молекул моносахарида.

Например:



Моносахариды (монозы)

● *Моносахариды (монозы) — полифункциональные соединения, содержащие альдегидную или кето-группу и несколько гидроксильных групп, т. е. полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны.*

Моносахариды классифицируют по числу атомов углерода в молекуле и по характеру функциональных групп:

По характеру функциональных групп	По числу атомов углерода		
	Тетрозы $C_4H_8O_4$	Пентозы $C_5H_{10}O_5$	Гексозы $C_6H_{12}O_6$
Альдозы (содержат альдегидную группу)	$ \begin{array}{c} H-C=O \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ альдотетрозы	$ \begin{array}{c} H-C=O \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ альдопентозы	$ \begin{array}{c} H-C=O \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ альдогексозы
Кетозы (содержит кето-группу)	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ кетотетрозы	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ кетопентозы	$ \begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ C=O \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CHON \\ \\ CH_2OH \end{array} $ кетогексозы

Наиболее важными моносахаридами являются:

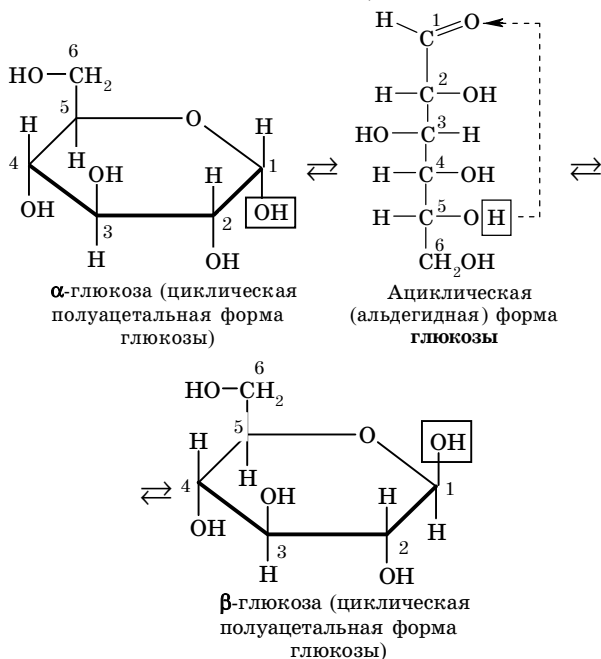
глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	} альдогексозы	} изомеры
галактоза	$C_6H_{12}O_6$		
фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	} кетогексоза	
рибоза	$C_5H_{10}O_5$	} альдопентозы	
дезоксирибоза	$C_5H_{10}O_4$		

Моносахариды относятся к веществам, для которых характерно явление **таутомерии**.

Таутомерия — явление существования одного вещества в виде нескольких структурных форм. Эти формы называются **таутомерами**. Таутомеры могут превращаться друг в друга.

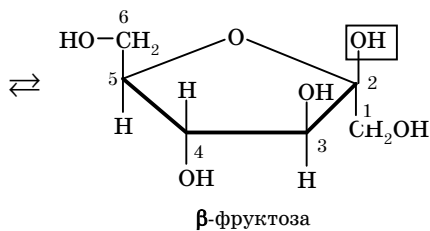
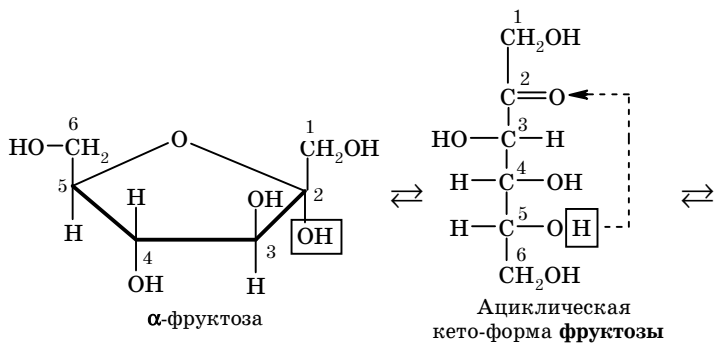
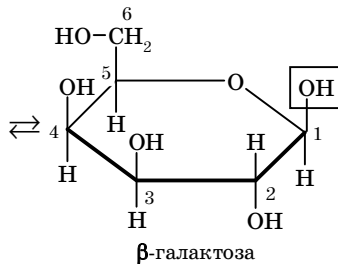
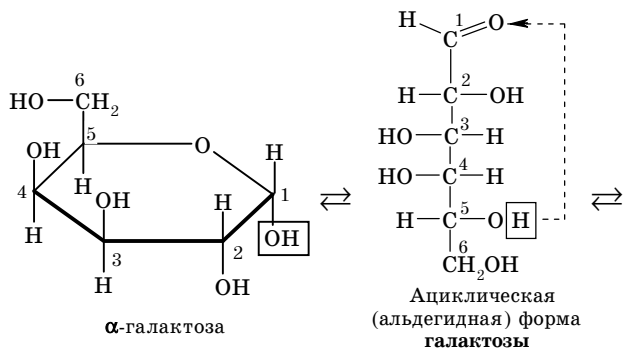
В водных растворах моносахаридов существуют **таутомерные равновесия** между их ациклическими и циклическими формами*.

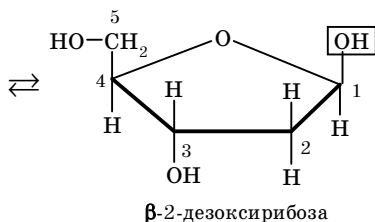
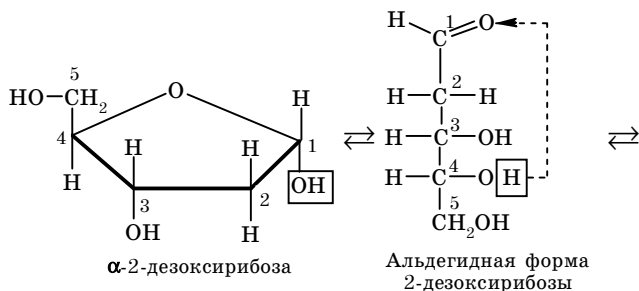
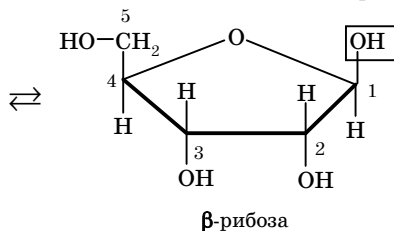
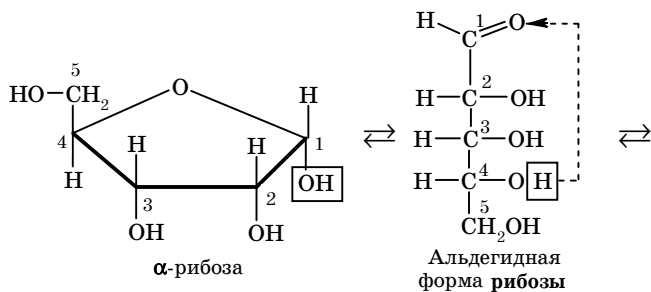
Циклические формы образуются в результате взаимодействия карбонильной группы и одной из гидроксильных групп с образованием **внутренних полуацеталей** (см. химические свойства альдегидов):



α- и β-глюкоза отличаются пространственным расположением гидроксильной группы у 1-го атома углерода. Этот гидроксил, который образуется в результате присоединения атома водорода к карбонильному атому кислорода, называется **полуацетальным**, или **гликозидным**. Аналогичны отличия α- и β-форм других моносахаридов.

* Ациклические формы моносахаридов обычно выражают **формулами Фишера**, располагая углеродную цепь вертикально так, чтобы сверху находился атом С-1. Для циклических форм моносахаридов более наглядными являются **формулы Хеуорса**, в которых циклы изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка.





Физические свойства

Моносахариды — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, имеющие невысокие температуры плавления. Все моносахариды имеют сладкий вкус.

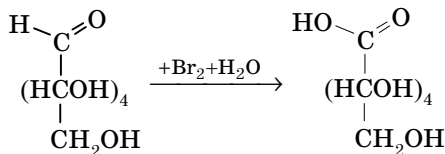
Химические свойства глюкозы

Химические свойства глюкозы, как и других альдоз, обусловлены присутствием в ее молекуле: а) альдегидной группы; б) спиртовых гидроксильных групп; в) полуацетального (гликозидного) гидроксильного.

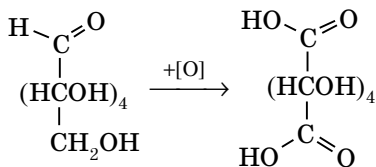
I. Реакции окисления

В зависимости от природы окислителя, условий реакции (рН, Т) окислению могут подвергаться не только альдегидная, но и спиртовые группы глюкозы.

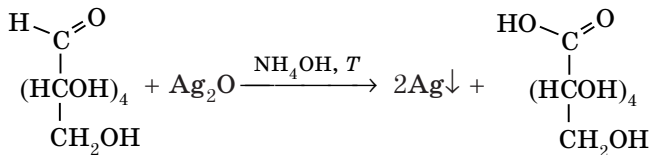
Бромная вода окисляет глюкозу до *глюконовой кислоты*:

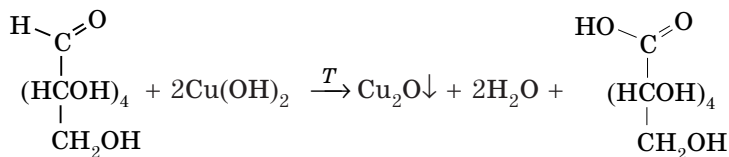


Более сильный окислитель — азотная кислота HNO_3 — окисляет глюкозу до *глюкаровой (сахарной) кислоты*:



Протекающие в щелочной среде при нагревании реакции с аммиачным раствором Ag_2O (реакция «серебряного зеркала») и с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{ОН})_2$ приводят к образованию смеси продуктов окисления глюкозы. Однако чаще всего в качестве единственного продукта окисления в уравнениях приводится *глюконовая кислота*:

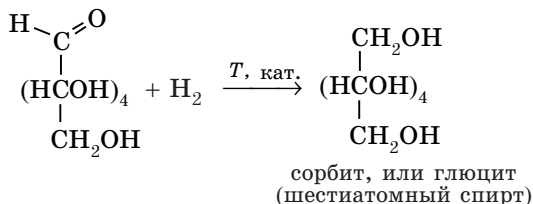




Последние две реакции являются *качественными реакциями на глюкозу как альдегид*.

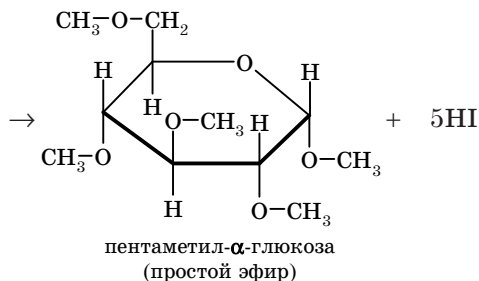
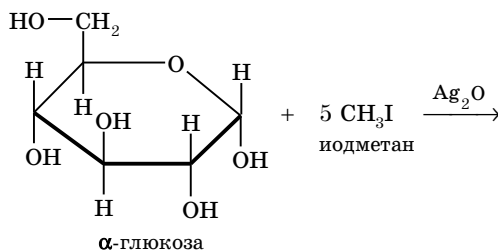
II. Реакция восстановления

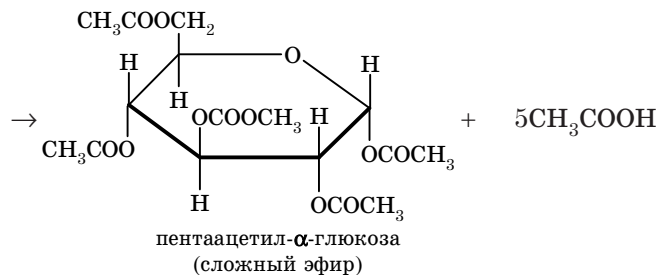
Как и реакции окисления, протекает с участием альдегидной группы глюкозы.



III. Реакции с участием спиртовых гидроксильных групп

Являясь многоатомным спиртом, глюкоза образует простые и сложные эфиры.




$$2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{T}$$

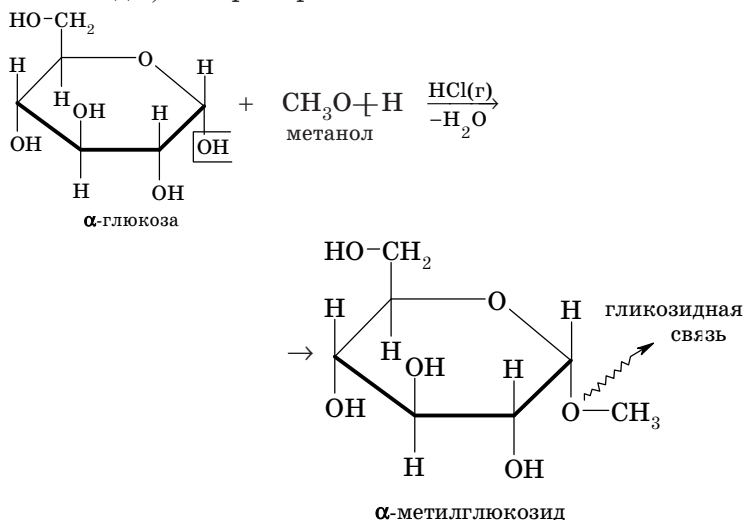
глюкоза



IV. Реакции с участием полуацетального гидроксила

591

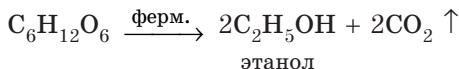
зуются так называемые **гликозиды** (в случае глюкозы — **глюкозиды**). Например:



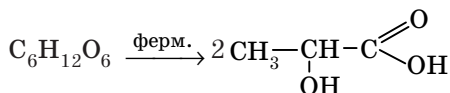
V. Реакции брожения (ферментации)

Брожение — процесс разложения моносахаридов под действием ферментов, вырабатываемых различными микроорганизмами. Легче всего брожению подвергается глюкоза.

а) Спиртовое брожение



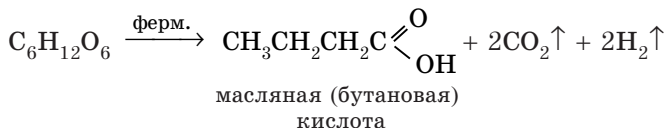
б) Молочнокислое брожение



молочная (2-гидроксипропановая,
 α -гидроксипропионовая) кислота

(В результате этого процесса молочная кислота может накапливаться в мышцах, если они исчерпали весь свой запас кислорода и не способны метаболизировать глюкозу по аэробному механизму. Тогда включается анаэробный механизм для получения энергии, высвобождающейся при распаде молекулы глюкозы на две молекулы молочной кислоты. Накопление этой кислоты обуславливает общую слабость и тяжесть в мышцах, которые возникают при больших физических нагрузках.)

в) *Маслянокислое брожение*



Дисахариды (диозы)

● *Дисахариды — соединения, молекулы которых состоят из остатков двух моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью.*

Важнейшие дисахариды состоят из остатков гексоз и имеют общую формулу:

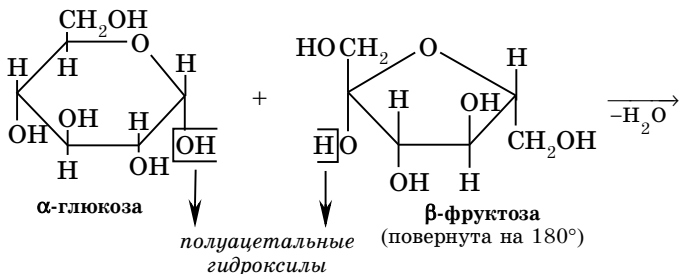


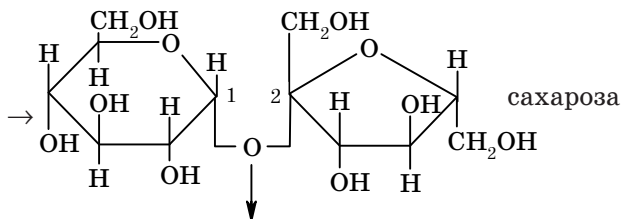
В образовании гликозидной связи одна молекула моносахарида всегда участвует своим полуацетальным гидроксилом, а другая — либо полуацетальным, либо любым спиртовым гидроксилом.

Наиболее распространенными дисахаридами являются *сахароза* (свекловичный, или тростниковый сахар), *мальтоза* (солодовый сахар), *лактоза* (молочный сахар) и *целлобиоза*.

Дисахариды выделяют из соответствующих природных объектов, в которых происходит их биосинтез. Химический синтез дисахаридов весьма сложен и практического значения не имеет. Приводимые ниже схемы **не являются выражением реально осуществимых реакций**; они лишь помогают уяснить, какие группы моносахаридов принимают участие в образовании гликозидных связей в молекулах дисахаридов.

Схема образования сахарозы





α -1,2-гликозидная связь

Схема образования мальтозы

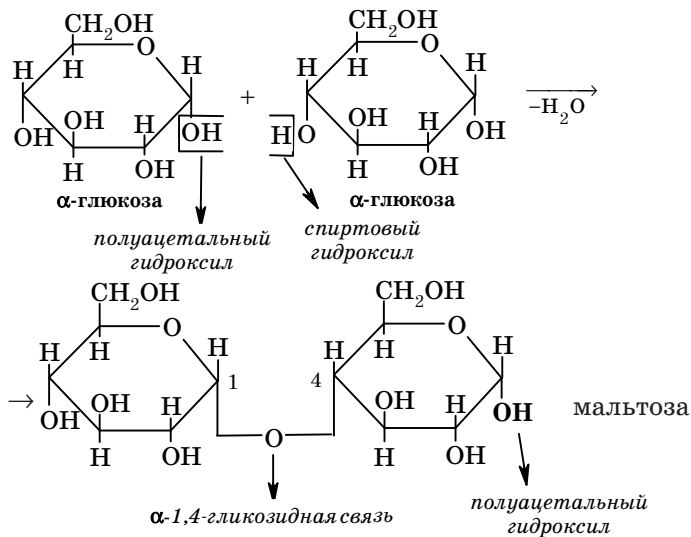
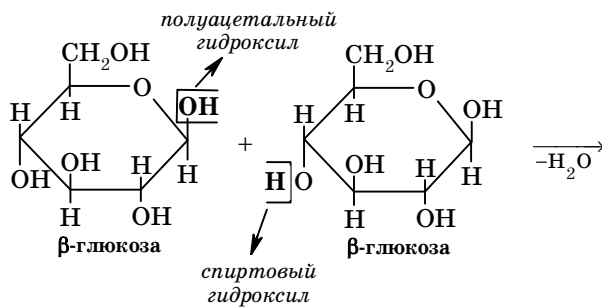


Схема образования целлобиозы



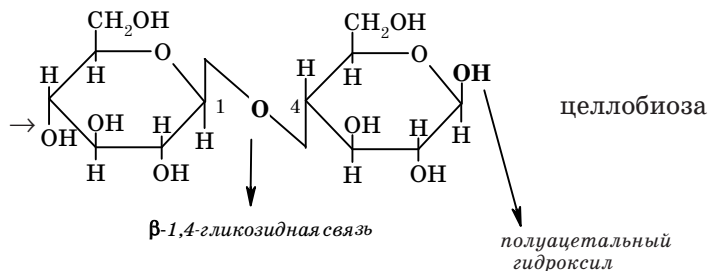
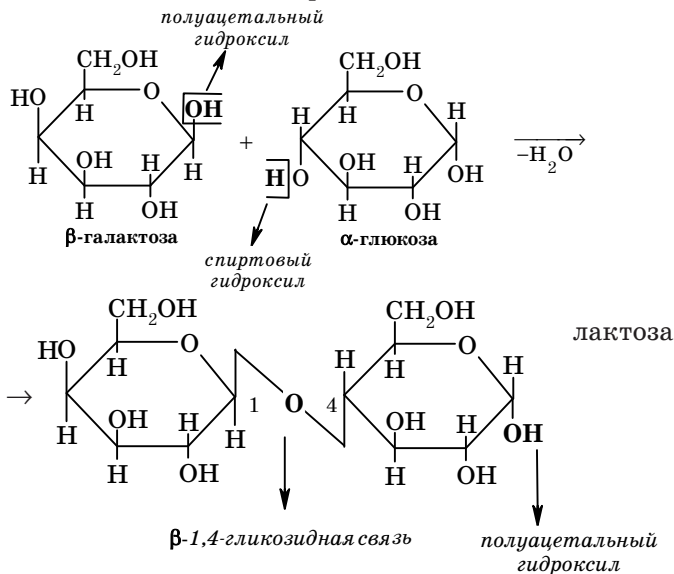


Схема образования лактозы

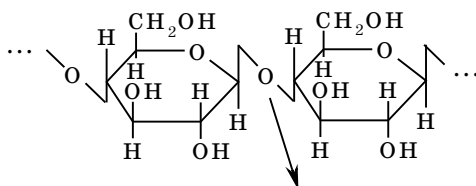


Классификация дисахаридов. Как видно из приведенных выше структурных формул дисахаридов, в молекулах **мальтозы**, **целлобиозы** и **лактозы** сохраняется один полуацетальный гидроксил. Этот гидроксил в результате таутомерного превращения может образовывать альдегидную группу. Поэтому данные дисахариды способны окисляться, т. е. обладают восстановительными свойствами (в частности, вступают в качественные реакции с Ag_2O и $Cu(OH)_2$). Дисахариды этого типа называются **восстанавливающими**.

Целлюлоза

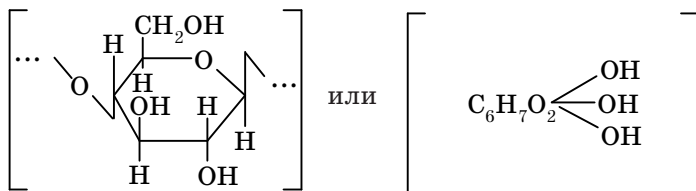
Целлюлоза (клетчатка) — самый распространенный полисахарид. Древесина примерно на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен представляют практически чистую целлюлозу.

Макромолекулы целлюлозы состоят из большого числа (от нескольких сотен до 10—14 тыс.) остатков **β-глюкозы**, связанных β-1,4-гликозидными связями. Биозный фрагмент целлюлозы:



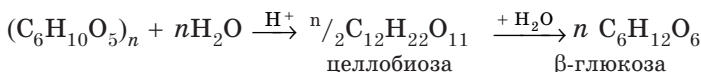
β-1,4-гликозидная связь

Структурное звено целлюлозы:

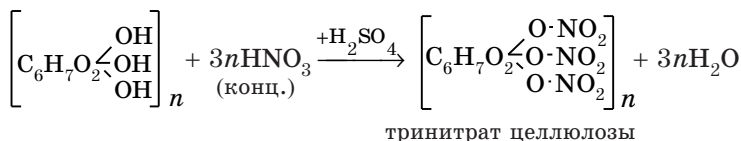


Химические свойства

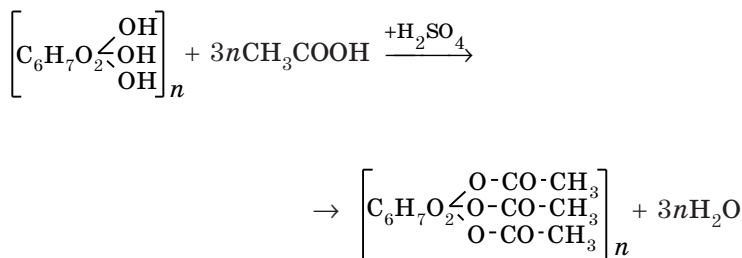
1. Гидролиз (в кислой среде)



2. Образование сложных эфиров



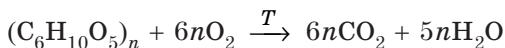
(Тринитрат целлюлозы — основа бездымного пороха.)



триацетат целлюлозы

(Триацетат целлюлозы — сырье для изготовления ацетатных волокон.)

3. Горение

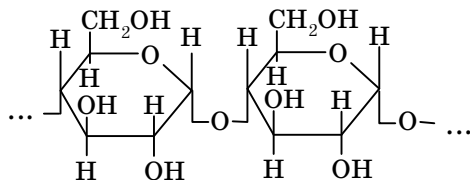


Крахмал

Крахмал — растительный полисахарид, состоящий из двух фракций: амилопектина и амилозы.

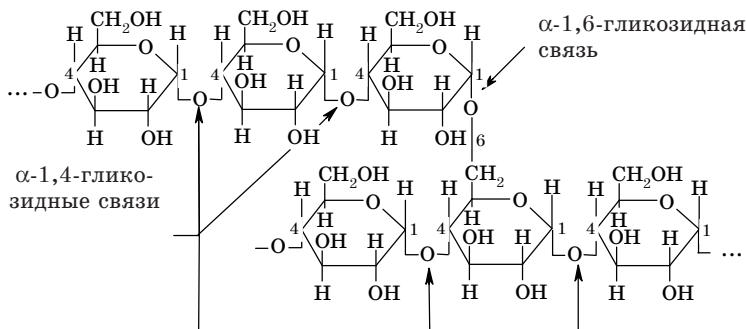
Макромолекулы **амилозы** имеют линейное строение и построены из большого числа остатков **α-глюкозы**, связанных α-1,4-гликозидными связями. Молекулярная масса амилозы колеблется от 150 тыс. до 500 тыс.

Биозный фрагмент амилозы:



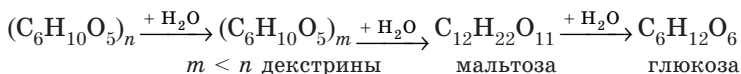
Макромолекулы **амилопектина** сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1,6-гликозидными связями. Молекулярная масса 10^6 – 10^9 .

Фрагмент макромолекулы амилопектина:

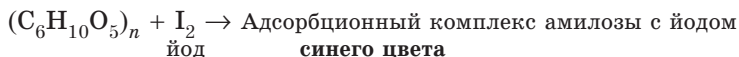


Химические свойства

1. Гидролиз (кислотный или ферментативный)



2. Качественная реакция на крахмал

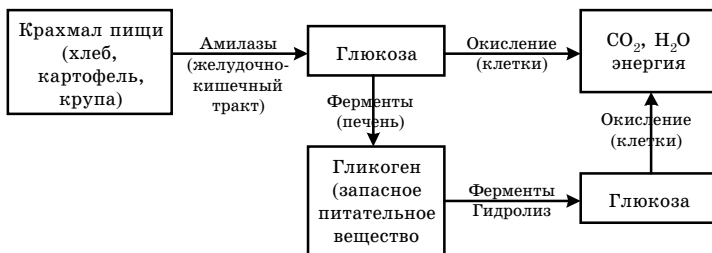


Гликоген

Гликоген — животный полисахарид, имеющий сходное строение с амилопектином, но отличающийся от него большей разветвленностью цепей, а также большей молекулярной массой.

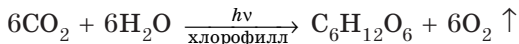
Гликоген синтезируется в организме человека из глюкозы, образующейся при гидролизе крахмала пищи, и запасается главным образом в печени.

В целом, превращение крахмала в организме можно представить следующей схемой:



Биологическая роль углеводов и их применение в медицине

Углеводы представляют собой своеобразный мост между неорганическими и органическими соединениями, поскольку они образуются в результате процесса *фотосинтеза* из диоксида углерода и воды:



Ежегодно в результате фотосинтеза на Земле образуется около 150 млрд т органического вещества, усваивается 300 млрд т CO_2 и выделяется около 200 млрд т свободного кислорода.

В организме человека глюкоза занимает ключевое место в обмене веществ. Аэробное окисление глюкозы до CO_2 и H_2O — основной источник энергии в организме. Постоянный уровень концентрации глюкозы в крови (около 100 мг%) поддерживается путем синтеза и распада гликогена.

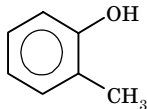
Глюкозу применяют в медицине как питательное вещество и компонент кровозаменяющих жидкостей, в производстве аскорбиновой и глюконовой кислот.

В фармации сахарозу применяют в виде сиропа как средство, улучшающее вкус. Лактозу используют при изготовлении порошков и таблеток как наполнитель.

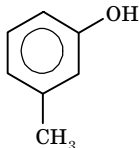
Задание № 1. Напишите структурные формулы и названия (по два для каждого вещества) 5 изомеров, состав которых выражается формулой $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$. Какие классы органических веществ представляют эти изомеры?

Ответ:

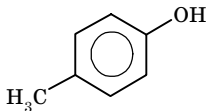
Изомеры, относящиеся к классу **фенолов**:



2-метилфенол
(о-крезол)

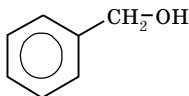


3-метилфенол
(м-крезол)



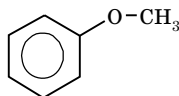
4-метилфенол
(п-крезол)

Изомер, относящийся к классу **ароматических спиртов**:



бензиловый спирт (фенилметанол)

Изомер, относящийся к классу **простых эфиров**:

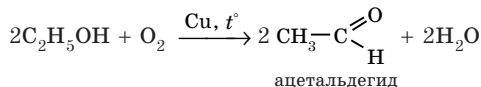


метилфениловый эфир (метоксибензол)

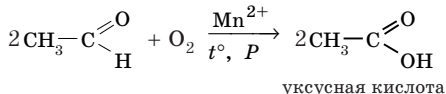
Задание № 2. Используя необходимые катализаторы и оборудование, получите из этанола и кислорода 7 новых органических веществ. Назовите эти вещества и реакции, с помощью которых они получены.

Ответ:

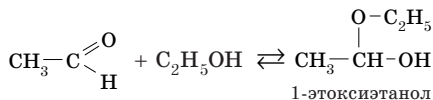
Окисление этанола кислородом в присутствии медного катализатора:



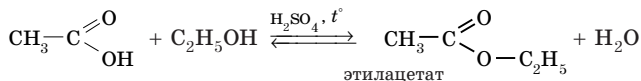
Окисление ацетальдегида в присутствии солей марганца:



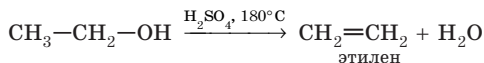
Присоединение этанола к ацетальдегиду с образованием полуацетали:



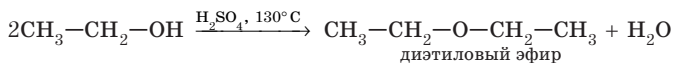
Реакция этерификации с образованием сложного эфира



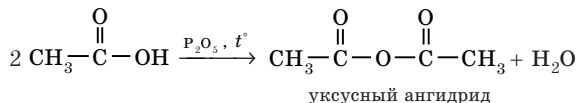
Внутримолекулярная дегидратация этанола:



Межмолекулярная дегидратация этанола:



Межмолекулярная дегидратация уксусной кислоты:



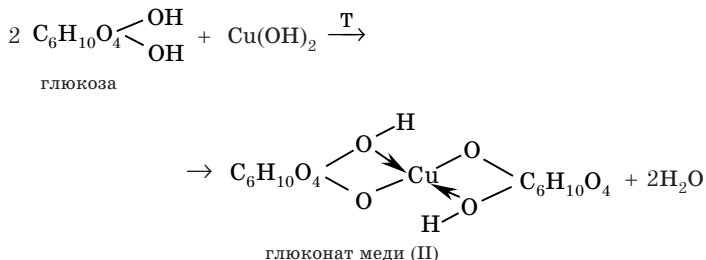
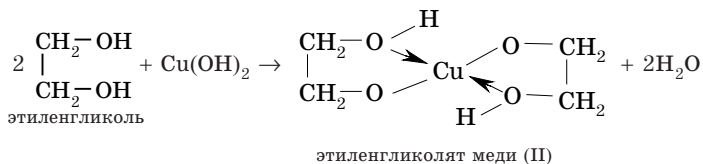
Задание № 3. В четырех пробирках без надписей находятся водные растворы: муравьиной кислоты, уксусной кислоты, этиленгликоля, глюкозы. Как с помощью одного реагента можно установить содержимое каждой пробирки?

Ответ: Муравьиная кислота HCOOH содержит в своей структуре альдегидную группу, а уксусная кислота CH_3COOH — не содержит. Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ является представителем многоатомных спиртов. Глюкоза является альдегидоспиртом многоатомным.

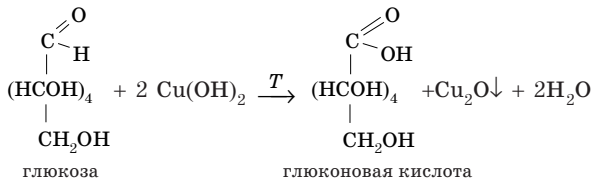
Для идентификации этих веществ можно использовать качественные реакции с одним и тем же реагентом — свежеосажденным **гидроксидом меди (II)** $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

При нагревании этот реагент восстанавливается веществами, содержащими альдегидную группу, до кирпично-красного осадка оксида меди (I) Cu_2O ; при обычной температуре $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образует с многоатомными спиртами растворимые в воде комплексные соединения сине-фиолетового цвета.

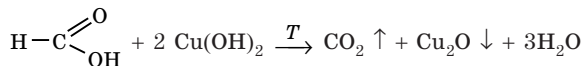
Очевидно, что при добавлении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при обычной температуре в пробирки с указанными веществами растворение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием сине-фиолетового раствора будет происходить только в двух пробирках — с растворами этиленгликоля и глюкозы:



При нагревании этих пробирок в одной из них, где находится **раствор глюкозы**, образуется кирпично-красный осадок:

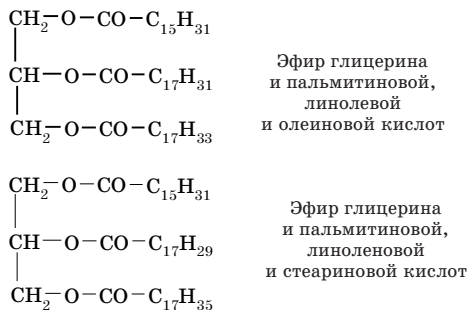


При нагревании пробирок с HCOOH и CH_3COOH , к которым добавлен $\text{Cu}(\text{OH})_2$, кирпично-красный осадок образуется в пробирке с **муравьиной кислотой**:



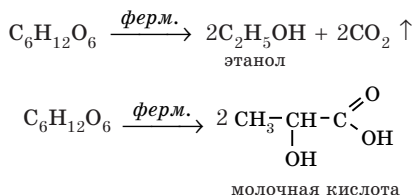
Задание № 4. Напишите структурные формулы двух изомерных триглицеридов, о которых известно, что: а) они образованы кислотами с четным числом атомов углерода; б) их молекулы содержат 100 атомов водорода; в) 1 моль каждого из этих триглицеридов вступает в реакцию с 3 молями брома.

Ответ: Углеводородные радикалы кислот, входящих в состав этих жиров (триглицеридов), должны в сумме иметь три двойные связи для присоединения трех молекул Br_2 . Этому, а также другим указанным условиям соответствуют следующие структуры:



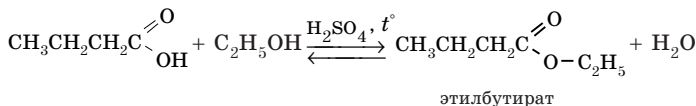
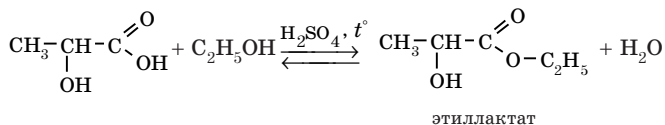
Задание № 5. Имея в качестве исходного вещества глюкозу и не используя других органических веществ, получите два сложных эфира, один из которых содержит 5, а второй — 6 атомов углерода. Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите их. Назовите также все участвующие в этих реакциях органические вещества.

Ответ: В результате спиртового, молочнокислого и маслянокислого брожения глюкозы образуются, соответственно, этанол, молочная и масляная кислоты:





В результате **реакций этерификации** между этанолом и полученными кислотами образуются сложные эфиры:



Материал для повторения раздела 3.3

Важнейшие понятия

Атомность спирта — число гидроксильных групп —ОН в молекуле спирта.

Гликоли (дио́лы) — двухатомные спирты.

Первичные спирты — спирты, в молекулах которых ОН-группа связана с первичным атомом углерода.

Вторичные спирты — спирты, в молекулах которых ОН-группа связана с вторичным атомом углерода.

Третичные спирты — спирты, в молекулах которых ОН-группа связана с третичным атомом углерода.

Алко́голяты металлов — продукты замещения атомов водорода в ОН-группах спиртов атомами металлов.

Этерификация — реакции между спиртами и органическими или неорганическими кислотами, в результате которых образуются сложные эфиры.

Межмолекулярная дегидратация спиртов — реакции, в ходе которых происходит отщепление молекулы воды от двух молекул спирта; в результате образуются простые эфиры.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов — реакции, в ходе которых происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта; в результате образуются алкены.

Дегидрирование спиртов — отщепление водорода от молекул спиртов; в результате образуются альдегиды (в случае первичных спиртов) или кетоны (в случае вторичных спиртов). По своей сути реакции дегидрирования представляют собой неполное окисление спиртов.

Омыление — щелочной гидролиз сложных эфиров, в результате которого образуется спирт и соль карбоновой кислоты.

Этиленгликоль (этандиол-1,2) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — простейший двухатомный спирт. Водные растворы этиленгликоля применяются в качестве антифризов — жидкостей, имеющих низкие температуры замерзания и используемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в зимних условиях.

Глицерин (пропантириол-1,2,3) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ — простейший трехатомный спирт. Используется для производства взрывчатых веществ (нитроглицерин — основа динамита), приготовления антифризов (как и этиленгликоль), в пищевой и косметической промышленности.

Качественная реакция на многоатомные спирты — взаимодействие многоатомных спиртов со свежесоздавленным гидроксидом меди (II) с образованием сине-фиолетовых растворов внутрикомплексных соединений меди.

Спирт-ректификат — получаемый в промышленности чистый спирт, содержащий около 96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4% воды.

Сорбит — шестиатомный спирт, используемый как заменитель сахара в диете больных диабетом.

Атомность фенола — число гидроксильных групп, связанных непосредственно с бензольным ядром в молекуле фенола.

Карболовая кислота — тривиальное название фенола.

Крезолы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$ — метилфенолы, или гидрокситолуолы; существуют в виде трех изомеров (*о*-, *м*- и *п*-крезол).

Пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол) — двухатомный фенол, в молекуле которого две OH-группы находятся в *орто*-положении относительно друг друга.

Резорцин (1,3-дигидроксibenзол) — двухатомный фенол, в молекуле которого две OH-группы находятся в *мета*-положении относительно друг друга.

Гидрохинон (1,4-дигидроксibenзол) — двухатомный фенол, в молекуле которого две OH-группы находятся в *пара*-положении относительно друг друга.

Феноляты — соли, образуемые при взаимодействии фенолов со щелочами и с активными металлами.

Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ — продукт нитрования фенола; вещество, проявляющее свойства сильной кислоты, так как электроноакцепторные группы $-\text{NO}_2$ обуславливают сильную поляризацию связи $\text{O}-\text{H}$.

Качественные реакции на фенолы — взаимодействие фенолов с водным раствором хлорида железа (III) FeCl_3 с образованием окрашенных соединений (для одноатомных фенолов характерна сине-фиолетовая окраска).

Кумол (изопропилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ — вещество, при окислении которого в промышленности получают фенол и ацетон.

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) HCHO — простейший предельный альдегид.

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь) CH_3CHO — второй член гомологического ряда предельных альдегидов; один из важнейших альдегидов.

Акролеин (пропеналь) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ — простейший непредельный альдегид с двойной связью в радикале.

Бензальдегид (бензойный альдегид) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ — простейший ароматический альдегид.

Полуацетали $\text{R}-\text{CH} \begin{cases} \text{OR}' \\ \text{OH} \end{cases}$ — продукты присоединения спир-

тов к альдегидам.

Качественные реакции на альдегидную группу:

а) реакция «серебряного зеркала» — взаимодействие альдегидов с аммиачным раствором Ag_2O (реактив Толленса);

б) взаимодействие альдегидов с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при нагревании, сопровождающееся образованием красного осадка Cu_2O .

Альдоли — гидроксильные альдегиды, образующиеся в результате альдольной конденсации альдегидов.

Паральдегид — продукт циклической тримеризации ацетальдегида.

Параформ $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ — продукт полимеризации формальдегида, происходящий в его водном растворе.

Фенолоформальдегидные смолы — полимеры, образующиеся в результате реакции поликонденсации между формальдегидом и фенолом.

Формалин — 40% -ный водный раствор формальдегида; обладает бактерицидными свойствами, используется для консервации биологических (в том числе анатомических) препаратов, при балластировании и т. д.

Муравьиная (метановая) кислота HCOOH — первый член гомологического ряда предельных монокарбоновых кислот; является среди них наиболее сильной кислотой. Соли и эфиры называются форматами.

Уксусная (этановая) кислота CH_3COOH — слабая кислота; имеет важное практическое значение. Соли и эфиры называются ацетатами.

Пальмитиновая (гексадекановая) кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ — высшая предельная карбоновая кислота, остатки которой входят в состав природных жиров.

Стеариновая (октадекановая) кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ — высшая предельная карбоновая кислота, остатки которой входят в состав природных жиров.

Ацил — кислотный радикал карбоновых кислот $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$.

Амиды кислот $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ — продукты замещения OH-группы в молекулах карбоновых кислот на аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Ацетамид (амид уксусной кислоты) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ — один из важнейших амидов.

Галогенангидриды карбоновых кислот $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Hal}$ — продукты замещения OH-группы в молекулах карбоновых кислот на атом галогена.

Ацетилхлорид (хлорангидрид уксусной кислоты) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ — один из важнейших галогенангидридов.

Ангидриды кислот $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ — продукты межмолекулярной дегидратации карбоновых кислот.

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — один из важнейших ангидридов; часто используется для ацилирования, т. е. введения в молекулы органических веществ ацетильного радикала.

Нитрилы карбоновых кислот $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ — продукты замещения карбонильного атома кислорода и гидроксильной группы в молекулах кислот атомом азота; при гидролизе нитрилов образуются карбоновые кислоты и аммиак.

Акриловая (пропеновая) кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — простейшая алкеновая кислота; вступает в реакции, характерные как для кислот, так и для алкенов.

Винилуксусная (бутен-3-овая), метакриловая (метилпропеновая), кротоновая (транс-бутен-2-овая), изокротоновая (цис-бутен-2-овая) кислоты — изомеры, представляющие собой непредельные монокарбоновые кислоты, состав которых выражается формулой $\text{C}_3\text{H}_3\text{COOH}$.

Олеиновая (цис-окадецен-9-овая) кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ — высшая непредельная карбоновая кислота, в радикале которой содержится одна двойная связь. Входит в состав природных жиров, главным образом растительного происхождения.

Линолевая (цис,цис-октадекадиен-9,12-овая) кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ — высшая непредельная карбоновая кислота, в

радикале которой содержатся две двойные связи. Входит в состав природных жиров, главным образом растительного происхождения.

Линоленовая (цис,цис,цис-октадекатриен-9,12,15-овая) кислота $C_{17}H_{29}COOH$ — высшая непредельная карбоновая кислота, в радикале которой содержатся три двойные связи. Входит в состав природных жиров, главным образом растительного происхождения.

Щавелевая (этандиовая) кислота $HOOC-COOH$ — простейшая предельная дикарбоновая кислота; ее соли и эфиры называются оксалатами.

Малеиновая (цис-бутендиовая) и фумаровая (транс-бутендиовая) кислоты — простейшие непредельные дикарбоновые кислоты; представляют собой геометрические изомеры, имеющие одинаковое химическое строение $HOOC-CH=CH-COOH$.

Алкилалканоаты — сложные эфиры предельных одноатомных спиртов и предельных монокарбоновых кислот.

Жиры (триацилглицерины, триглицериды) — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.

Твердые жиры — жиры, которые при комнатной температуре находятся в твердом агрегатном состоянии; к ним относится большинство жиров животного происхождения. В молекулах твердых жиров преобладают остатки предельных высших карбоновых кислот.

Жидкие жиры (масла) — жиры, которые при комнатной температуре находятся в жидком агрегатном состоянии; к ним относится большинство жиров растительного происхождения. В молекулах жидких жиров преобладают остатки непредельных высших карбоновых кислот.

Липиды — обширная группа природных органических соединений, включающая жиры и жироподобные вещества; отличительной особенностью липидов является нерастворимость в воде и хорошая растворимость в неполярных и малополярных органических растворителях.

Мыла — натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот. Образуются в результате щелочного гидролиза (омыления) жиров. Натриевые соли являются твердыми мылами, а калиевые соли — жидкими.

Маргарин — смесь твердых жиров, получаемая из растительных масел путем их гидрогенизации (гидрирования).

Углеводы — природные органические соединения, состав которых обычно соответствует эмпирической формуле $C_n(H_2O)_m$, где n и $m \geq 3$.

Моносахариды (простые углеводы) — негидролизующиеся углеводы; полифункциональные соединения, содержащие альдегидную или кето-группу и несколько гидроксильных групп (например, глюкоза, фруктоза, рибоза и др.).

Альдозы — моносахариды, содержащие альдегидную группу (например, глюкоза, рибоза и др.).

Кетозы — моносахариды, содержащие кето-группу (например, фруктоза).

Таутомерия — явление существования одного вещества в виде нескольких структурных форм, называемых таутомерами.

Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ — альдогексоза, важнейший моносахарид; проявляет свойства альдегида и многоатомного спирта.

α - и β -Глюкоза — циклические формы глюкозы, представляющие собой внутренние полуацетали.

Галактоза $C_6H_{12}O_6$ — альдогексоза, изомер глюкозы.

Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ — кетогексоза, изомер глюкозы.

Рибоза $C_5H_{10}O_5$ — альдопентоза, остатки которой входят в состав рибонуклеиновых кислот (РНК).

Дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ — альдопентоза, остатки которой входят в состав дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК).

Глюконовая кислота $C_6H_{12}O_7$ — кислота, образующаяся при окислении альдегидной группы глюкозы до карбоксильной группы.

Сорбит (глюцит) $C_6H_{14}O_6$ — шестиатомный спирт, образующийся при восстановлении альдегидной группы глюкозы до спиртовой группы — CH_2OH .

Гликозиды — продукты замещения полуацетального (гликозидного) гидроксила в молекулах моносахаридов на остатки различных органических соединений (в случае глюкозы — глюкозиды).

Брожение (ферментация) — процесс ферментативного расщепления органических веществ, преимущественно углеводов. Может осуществляться в организме животных, растений и многих микроорганизмов без участия или с участием кислорода (соответственно анаэробное или аэробное брожение).

Спиртовое брожение глюкозы — расщепление глюкозы с образованием этанола C_2H_5OH и углекислого газа.

Молочнокислое брожение глюкозы — расщепление глюкозы с образованием молочной кислоты $CH_3CH(OH)COOH$.

Маслянокислое брожение глюкозы — расщепление глюкозы с образованием масляной кислоты C_3H_7COOH , углекислого газа и водорода.

Дисахариды — сложные углеводы; соединения, молекулы которых состоят из остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных между собой гликозидной связью. Гидролизуются с образованием соответствующих моносахаридов.

Сахароза (свекловичный, или тростниковый сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ — невосстанавливающий дисахарид, состоящий из остатков α -глюкозы и β -фруктозы, соединенных α -1,2-гликозидной связью; при гидролизе образует смесь глюкозы и фруктозы.

Мальтоза (солодовый сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ — изомер сахарозы; восстанавливающий дисахарид, состоящий из двух остатков

α -глюкозы, соединенных α -1,4-гликозидной связью; при гидролизе образует глюкозу.

Целлобиоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ — изомер сахарозы; восстанавливающий дисахарид, состоящий из двух остатков β -глюкозы, соединенных β -1,4-гликозидной связью; при гидролизе образует глюкозу.

Лактоза (молочный сахар) $C_{12}H_{22}O_{11}$ — изомер сахарозы; восстанавливающий дисахарид, состоящий из остатков β -галактозы и α -глюкозы (α -лактоза) или β -глюкозы (β -лактоза), соединенных β -1,4-гликозидной связью; при гидролизе образует галактозу и глюкозу.

Полисахариды — природные высокомолекулярные несакхароподобные углеводы, молекулы которых состоят из большого числа остатков молекул моносахаридов (чаще всего — гексоз).

Целлюлоза (клетчатка) $(C_6H_{10}O_5)_n$ — самый распространенный полисахарид, макромолекулы которого состоят из большого числа остатков β -глюкозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ — растительный полисахарид, макромолекулы которого состоят из большого числа остатков α -глюкозы; состоит из двух фракций: амилозы и амилопектина. Бесцветное аморфное вещество, не растворимо в холодной воде, в горячей воде образует клейстер.

Амилоза — одна из фракций крахмала; состоит из макромолекул, имеющих линейное строение и построенных из остатков α -глюкозы, связанных α -1,4-гликозидными связями. Молекулярная масса колеблется от 150 тыс. до 500 тыс.

Амилопектин — одна из фракций крахмала; состоит из макромолекул, имеющих разветвленное строение и построенных из остатков α -глюкозы, связанных α -1,4- и α -1,6-гликозидными связями. Молекулярная масса 10^6 — 10^9 .

Декстрины — продукты частичного гидролиза крахмала.

Качественная реакция на крахмал — взаимодействие крахмала с йодом с образованием соединения, окрашенного в синий цвет.

Гликоген — животный полисахарид, имеющий сходное строение с амилопектином, но отличающийся от него большей разветвленностью цепей, а также большей молекулярной массой.

Именные реакции

Реакция Кольбе — получение насыщенных углеводородов в результате электролиза водных растворов натриевых или калиевых солей карбоновых кислот.

Реакция Берглю — синтез жиров в результате реакции этерификации между глицерином и высшими карбоновыми кислотами.

Реакция Шевреля — щелочной гидролиз жиров, в результате которого образуются глицерин и соли высших карбоновых кислот.

Общие формулы кислородсодержащих органических соединений

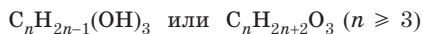
Предельные одноатомные спирты (алканолаы):



Предельные двухатомные спирты (алкандиолы):



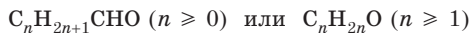
Предельные трехатомные спирты (алкантриолы):



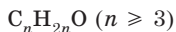
Одноатомные моноциклические фенолы:



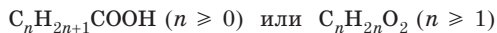
Предельные альдегиды:



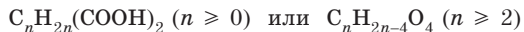
Предельные кетоны:



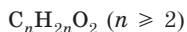
Предельные одноосновные (монокарбоновые) кислоты:



Предельные двухосновные (дикарбоновые) кислоты:



Сложные эфиры (алкилалканоаты):



3.4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В настоящем разделе рассматриваются следующие классы азотсодержащих соединений: **амины**, **аминокислоты**, **белки**, **N-содержащие гетероциклы**, **нуклеиновые кислоты**.

3.4.1. Амины

Определение, классификация

● *Амины — продукты замещения одного, двух или трех атомов водорода в молекуле аммиака NH_3 на углеводородные радикалы.*

Амины классифицируют:

1) по числу углеводородных радикалов в молекуле амина на:

— **первичные амины** $R-NH_2$

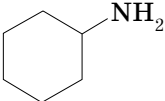
(производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на аминогруппу $-NH_2$);

— **вторичные амины** $R-NH-R'$;

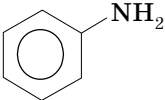
— **третичные амины** $R-\underset{\substack{| \\ R''}}{N}-R'$;

2) по строению углеводородного радикала:

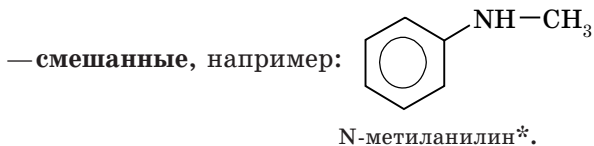
— **алифатические**, например: $C_2H_5-NH_2$;
этиламин

— **алициклические**, например: 

циклогексиламин;

— **ароматические**, например: 

анилин;



Предельные первичные амины

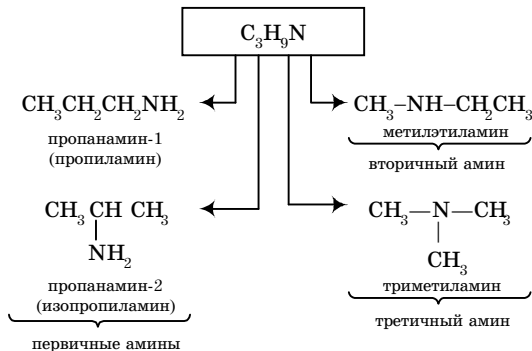
Общая формула предельных первичных аминов:



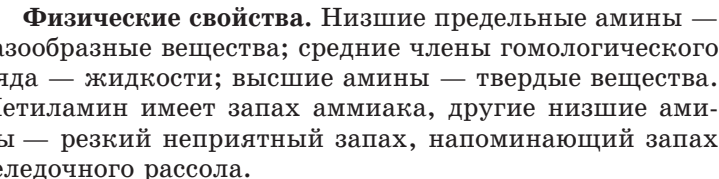
Названия аминов (особенно вторичных и третичных) обычно дают по радикально-функциональной номенклатуре, перечисляя в алфавитном порядке радикалы и добавляя название класса — **амин**. Названия первичных аминов по заместительной номенклатуре составляют из названия родоначального углеводорода и суффикса **амин**. Используются также названия, образованные прибавлением приставки «амино» к обозначению углеводорода.

Первыми членами гомологического ряда предельных аминов являются (ниже приводятся не только первичные амины, но и их изомеры — вторичные и третичные амины):

- ① $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ метанамин (аминометан, метиламин)
- ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ этанамин (аминоэтан, этиламин); изомер — вторичный амин $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$, диметиламин.
- ③



* Буква «N» в этом названии указывает на то, что метильный радикал связан с атомом азота, а не с атомом углерода бензольного ядра.

$$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$$


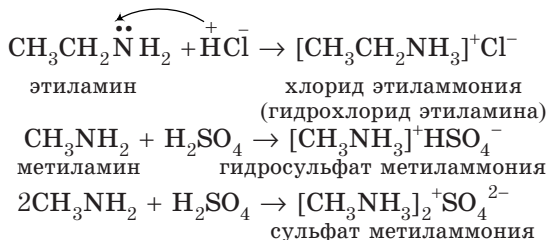
Химические свойства. Амины, как и аммиак, проявляют ярко выраженные свойства оснований, что обусловлено наличием в молекулах аминов атома азота, имеющего неподеленную пару электронов.

$$\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{H}_2 + \text{H}-\text{O}\overset{-}{\text{H}} \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ + \text{OH}^-$$

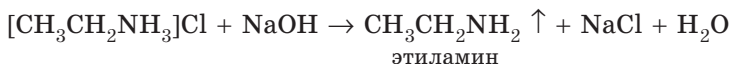
метиламин гидроксид метиламмония

614

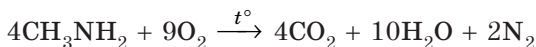
2. Взаимодействие с кислотами (образование солей)



Амины выделяются из их солей при действии щелочей:



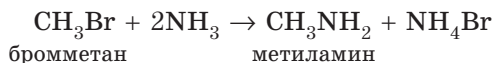
3. Горение аминов



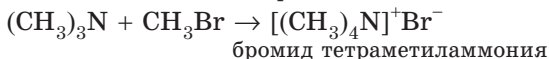
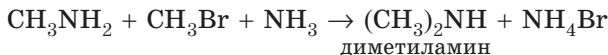
Обратите внимание, что при горении аминов входящий в их состав азот окисляется до свободного азота.

Способы получения. Важнейшими способами получения аминов являются:

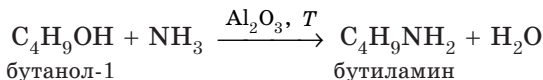
1. Взаимодействие галогеналканов с аммиаком (реакция Гофмана)



Обычно реакция идет дальше и образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и соль четвертичного аммониевого основания:



2. Взаимодействие спиртов с аммиаком (аммонолиз спиртов)

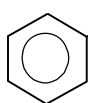


(Практически в этих реакциях, как и в реакциях Гофмана, образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и соли четвертичного аммониевого основания.)

Анилин

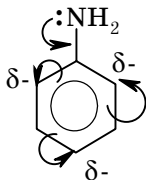
Анилин является простейшим представителем ароматических аминов. Его формула и названия по заместительной и радикально-функциональной номенклатурам:

$C_6H_5NH_2$, или



NH_2 аминобензол, фениламин

Электронное строение молекулы анилина



Неподеленная пара электронов атома азота участвует в сопряжении с π -системой бензольного ядра (p, π -сопряжение). Поэтому ее способность к образованию донорно-акцепторной связи ослаблена. В связи с этим **основные свойства анилина выражены в значительно меньшей степени, чем у алифатических аминов.**

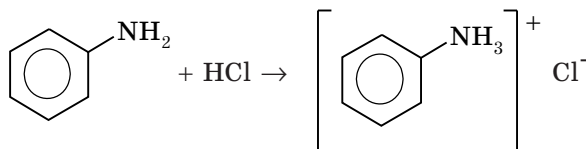
Являясь заместителем I рода, аминогруппа повышает электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного ядра (аналогия с фенолом).

Физические свойства. Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом, он малорастворим в воде, тяжелее воды, ядовит.

Химические свойства. Реакции, в которые вступает анилин, протекают либо с участием аминогруппы, либо с участием бензольного ядра.

1. Реакции с участием аминогруппы

Взаимодействие с кислотами (образование солей)

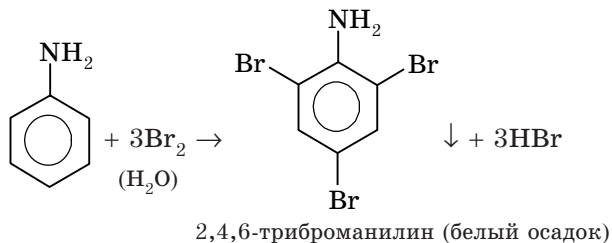


хлорид анилина
(гидрохлорид анилина,
солянокислый анилин)

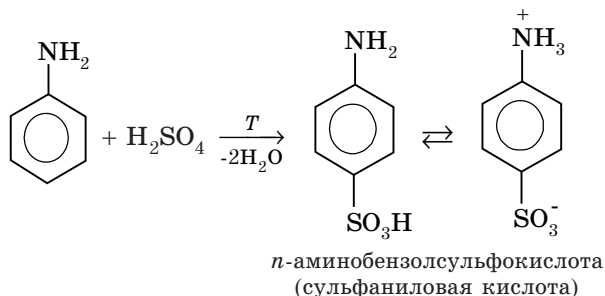
Соли анилина — твердые вещества; в отличие от анилина, хорошо растворимы в воде.

2. Реакции с участием бензольного ядра

1. Галогенирование

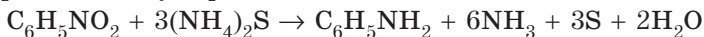


2. Сульфирование

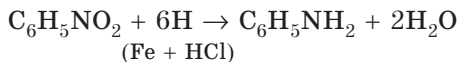


Сульфаниловая кислота является важным промежуточным продуктом в синтезе лекарственных веществ (сульфаниламидных препаратов).

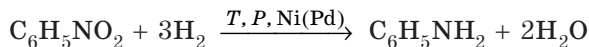
Способы получения. Анилин получают из нитробензола восстановлением нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в аминогруппу $-\text{NH}_2$. Эту реакцию открыл русский химик Н. Н. Зинин (**реакция Зинина**). Восстановление нитробензола он производил сульфидом аммония:



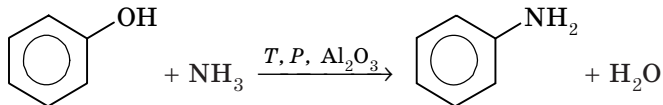
Восстановление можно производить и в кислой среде атомарным водородом, который образуется при взаимодействии металлов с кислотами:



В промышленности основной способ производства анилина — каталитическое восстановление нитробензола газообразным водородом:



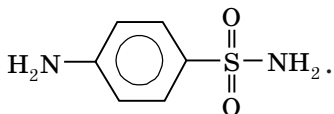
Анилин получают также аммонолизом фенола:



Биологическая роль аминов. Применение аминов и их производных в медицине

Амины образуются при гниении органических остатков, содержащих белки. Ряд аминов образуется в организмах человека и животных из аминокислот (*биогенные амины*).

Анилин широко используется при синтезе лекарственных препаратов. Получаемая из анилина сульфаниловая кислота (см. свойства анилина) — родоначальник так называемых *сульфамидных препаратов*, простейшим из которых является стрептоцид:



Как видно из этой формулы, стрептоцид представляет собой амид сульфаниловой кислоты (сульфаниламид). Производными сульфаниламида являются такие известные лекарства, как норсульфазол, сульфадимезин, этазол, фталазол, сульфадиметоксин.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Составьте уравнение реакции полного сгорания изобутиламина. Чему равен целочисленный коэффициент перед формулой кислорода в этом уравнении?
2. Как с помощью химических реакций можно различить аммиак и метиламин?
3. Даны анилин, диметиламин, *n*-нитроанилин, метиламин. Расположите эти вещества в порядке усиления их основных свойств.
4. Массовые доли углерода, азота и водорода в первичном амине с одной аминогруппой составляют 38,7, 45,15 и 16,15% соответственно. Чему равна молярная масса амина?
5. Какой объем хлороводорода (н. у.) может прореагировать с 14,75 г смеси, состоящей из триметиламина, пропиламина и метилэтиламина?

6. При пропускании смеси триметиламина и пропана через склянку с разбавленным раствором азотной кислоты масса ее увеличилась на 3,54 г. Массовая доля азота в исходной смеси составляла 10,0%. Вычислите объем (н. у.) непоглотившегося газа.
7. Нитробензол массой 24,6 г восстановили в анилин, который затем полностью прогидрировали, и полученный продукт сожгли. После пропускания продуктов сгорания через трубку с фосфорным ангидридом масса последней увеличилась на 17,82 г. Определите выход анилина при восстановлении нитробензола, считая, что последующие реакции протекают со 100%-ным выходом.
8. 259 г 10%-ного водного раствора хлорида фенилammония обработали избытком гидроксида натрия. На бромирование полученного анилина с образованием трибромпроизводного продукта затратили 72 г брома. Определите выход анилина, если бромирование прошло количественно.
9. Раствор пропиламина в диэтиловом эфире полностью сожгли в кислороде. Продукты сгорания пропустили через склянку с концентрированным раствором серной кислоты, масса которой увеличилась на 89,1 г. Объем газообразных продуктов на выходе из склянки составил 88,5 л. Вычислите массовую долю пропиламина в исходном растворе.
10. 47,4 г смеси паров бензола и циклогексана пропустили над нагретым платиновым катализатором. При этом выделился газ, в количестве необходимом и достаточном для превращения 12,3 г нитробензола в анилин, и вещество, которое подвергли затем действию хлора при освещении. Определите, электролизом какой массы хлорида натрия можно получить необходимый для последней реакции хлор.

3.4.2. Аминокислоты

Определение, классификация

● *Аминокислоты — соединения, молекулы которых одновременно содержат карбоксильные группы и аминогруппы.*

Аминокислоты классифицируют (ниже приводятся наиболее важные типы аминокислот):

1) по числу функциональных групп на:

— моноаминомонокарбоновые кислоты $\text{R}-\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

простейший представитель: $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=\text{OH}$

аминоэтановая
(аминоуксусная) кислота

— моноаминодикарбоновые кислоты $\text{R}-\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

например: $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

2-аминобутандиовая (α -аминоянтарная) кислота;

— диаминомонокрбоновые кислоты $\text{R}-\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

например: $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

2,6-диаминогексановая (α, ϵ -диаминокапроновая) кислота

2) по взаимному положению карбоксильной и аминогруппы на:

— α -аминокислоты $\text{R}-\overset{\alpha}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{COOH}$

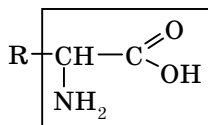
— β -аминокислоты $\text{R}-\overset{\beta}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$

— γ -аминокислоты $\text{R}-\overset{\gamma}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$

Аминокислоты, остатки которых входят в состав белков

Белки представляют собой природные полимеры, макромолекулы которых построены из большого числа остатков **20 различных α -аминокислот**. В биохимии для аминокислот используют, как правило, короткие тривиальные названия и трехбуквенные обозначения (латинские или русские).

α -аминокислоты содержат постоянный фрагмент, который выделен в приводимой ниже общей формуле, и различные радикалы R:



Ниже приводятся формулы и названия 10 из двадцати аминокислот, участвующих в построении молекул белков.

Моноаминомонокарбоновые кислоты

	аминоэтановая, или аминоуксусная кислота, или глицин (гликокол)	Gly (Гли)
	2-аминопропановая, или α -аминопропио- новая кислота, или аланин	Ala (Ала)
	2-амино-3-гидрокси- пропановая, или α -амино- β -гидрокси- пропионовая кисло- та, или серин	Ser (Сер)
	2-амино-3-меркапто- пропановая кислота, или β -меркаптоала- нин, или цистеин	Cys (Цис)
	2-амино-3-фенилпро- пановая кислота, или β -фенилаланин, или фенилаланин	Phe (Фен)

$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2-амино-3-(4-гидроксифенил) пропановая кислота, или β-(<i>p</i> -гидроксифенил)аланин, или тирозин	Тир (Тир)
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2-амино-3-метилбутановая, или α-аминоизовалериановая кислота, или валин	Val (Вал)

Моноаминодикарбоновые кислоты

$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	(2-)аминобутандиовая, или аминоянтарная кислота, или аспарагиновая кислота	Asp (Асп)
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2-аминопетандиовая, или α-аминоглутаровая кислота, или глутаминовая кислота	Glu (Глу)

Диаминомонокарбоновая кислота

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2,6-диаминогексановая, или α,ε-диаминокапроновая кислота, или лизин	Lys (Лиз)

Природные аминокислоты делятся на:

I. Заменяемые аминокислоты, которые могут синтезироваться в организме человека. К ним среди вышеперечисленных относятся: глицин, аланин, серин, цистеин, тирозин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты.

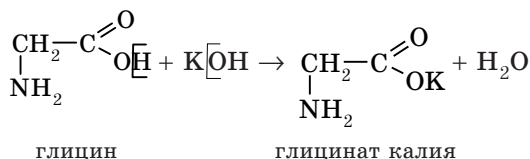
II. Незаменимые аминокислоты, которые не могут синтезироваться в организме человека, должны поступать в организм в составе белков пищи. Фенилаланин, валин, лизин — представители незаменимых аминокислот.

Физические свойства. Большинство аминокислот — бесцветные кристаллические вещества, хорошо раство-

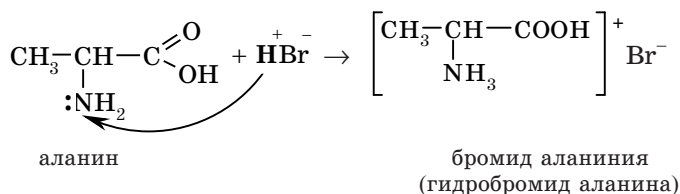
римые в воде. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус. Температуры плавления разных аминокислот лежат в пределах 230–300 °С.

Химические свойства. Аминокислоты являются **амфотерными соединениями**, что обусловлено наличием в их молекулах функциональных групп кислотного ($-\text{COOH}$) и основного ($-\text{NH}_2$) характера.

1. *Взаимодействие с основаниями (проявление кислотных свойств)*



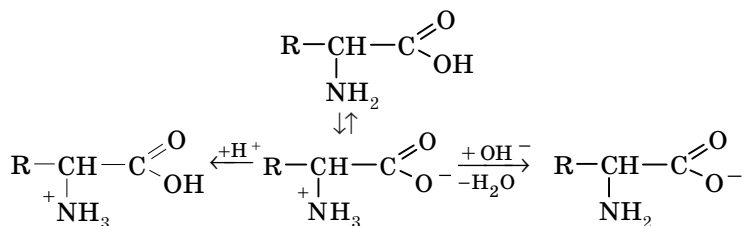
2. *Взаимодействие с кислотами (проявление основных свойств)*



3. *Образование внутренних солей (биполярных ионов)*

В водных растворах аминокислоты существуют в виде равновесных смесей молекул и биполярных ионов, которые в кислой среде переходят в катионную форму, а в щелочной среде — в анионную форму.

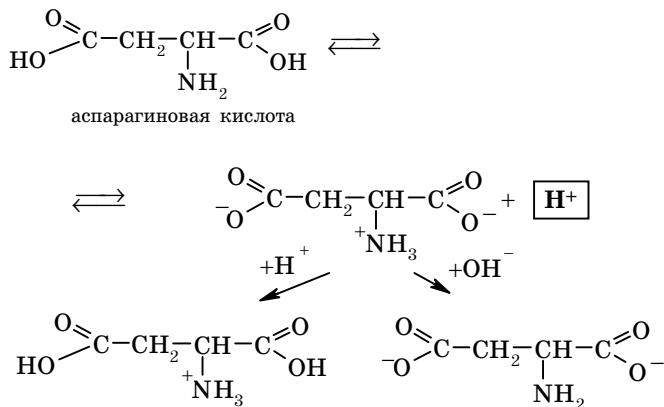
а) **Моноаминомонокарбоновые кислоты**



При образовании внутренних солей моноаминомонокарбоновых кислот характер среды не изменяется. Поэтому эти аминокислоты называются **нейтральными**. Суммарный заряд внутренних солей таких кислот равен нулю.

При добавлении кислоты (H^+) карбоксилат-ион протонируется и остается только положительный заряд на группе $-\text{NH}_3^+$. В щелочной среде (OH^-) аминогруппа депротонируется и остается отрицательный заряд на карбоксилат-ионе.

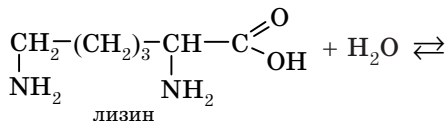
б) Моноаминодикарбоновые кислоты

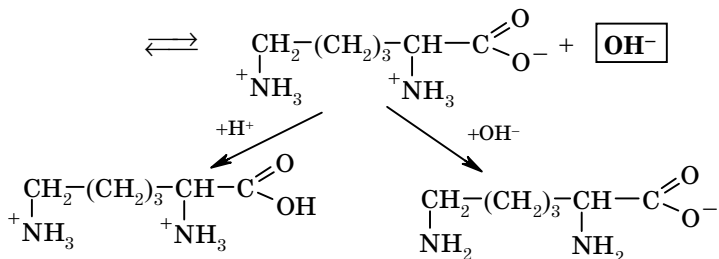


При образовании внутренних солей моноаминодикарбоновых кислот образуется избыток ионов водорода, поэтому водные растворы этих кислот имеют $\text{pH} < 7$. Такие кислоты называются **кислыми аминокислотами**. Суммарный заряд внутренних солей кислых аминокислот отрицательный.

(Заряды в кислой и щелочной средах см. на схеме.)

в) Диаминомонокарбоновые кислоты



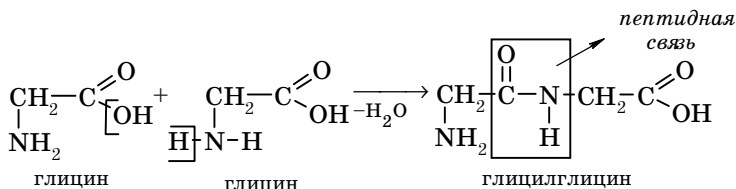


При образовании внутренних солей диаминомонокр-
боновых кислот образуется избыток гидроксид-ионов,
поэтому их водные растворы имеют $\text{pH} > 7$. Такие амино-
кислоты называются **основными**. **Суммарный заряд** внут-
ренних солей основных аминокислот **положительный**.

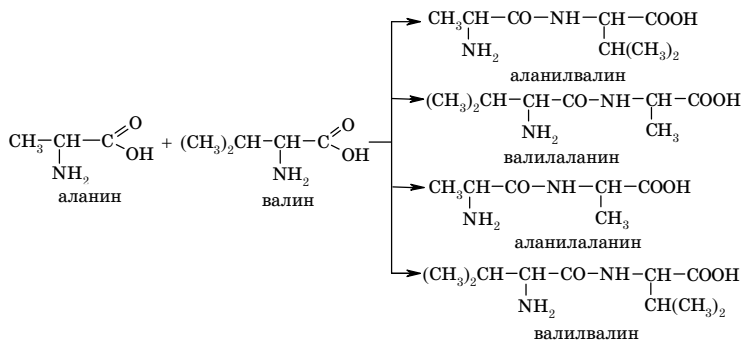
(Заряды в кислой и щелочной средах см. на схеме.)

4. Образование пептидов

При взаимодействии карбоксильной группы одной
молекулы аминокислоты и аминогруппы другой моле-
кулы аминокислоты образуются **дипептиды** в результате
формирования *пептидной (амидной) связи*:



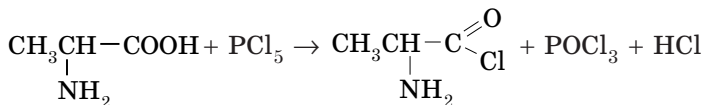
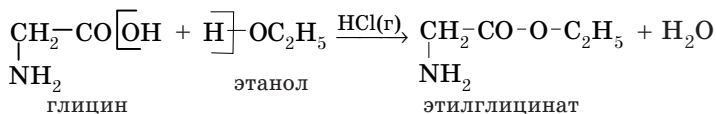
При взаимодействии двух разных аминокислот обра-
зуется смесь четырех дипептидов; например:



Дипептид, присоединяя еще одну молекулу аминокислоты, может образовать **трипептид**. Аналогично из трипептида можно получить **тетрапептид** и т. д.

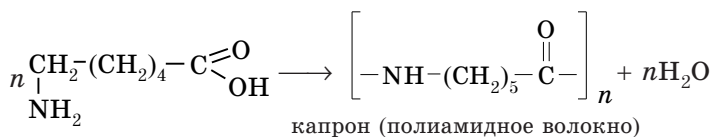
5. Образование производных по карбоксильной группе

Как и карбоновые кислоты, аминокислоты могут образовывать сложные эфиры, хлорангидриды и др. Например:



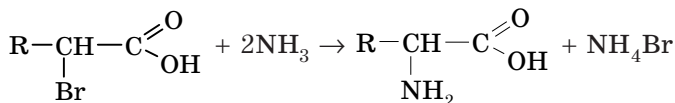
хлорангидрид аланина

6. Поликонденсация ε-аминокапроновой кислоты



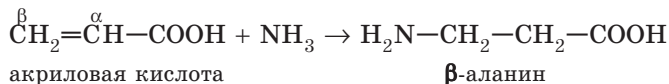
Способы получения. Важнейшими способами получения аминокислот являются:

1. Аммонолиз α-галогенкарбоновых кислот

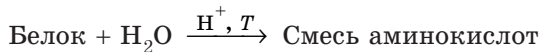


2. Получение из непредельных кислот

При взаимодействии **α,β-ненасыщенных** кислот с аммиаком образуются β-аминокислоты; например:



3. Гидролиз белков



Применение аминокислот в медицине

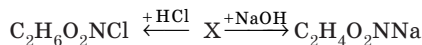
Смеси аминокислот, а также индивидуальные аминокислоты применяют в медицине для парентерального питания* больных с заболеваниями пищеварительных и других органов, при нарушениях обмена веществ и др.

γ -Аминomásляная кислота (ГАМК) под названием *аминалон* применяется как лекарственное средство при лечении психиатрических заболеваний; является медиатором в центральной нервной системе, влияет на процессы мышления.

Ароматические аминокислоты используют в синтезе таких известных лекарственных средств, как *анестезин*, *новокаин* и др.

Вопросы, упражнения и задачи

1. Используя структурные формулы, напишите уравнения двух реакций, представленных следующей схемой:



Назовите все участвующие в реакциях органические вещества.

2. Каков характер среды водных растворов глицина, этилглицината и гидрохлорида глицина?
3. Получите из пропана два изомерных вещества, имеющих состав $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ и относящихся к разным классам органических соединений. Напишите уравнения соответствующих реакций, назовите все участвующие в них органические вещества.
4. Среди изомеров состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ выберите такой, из которого в одну или две стадии можно получить соединение состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{NCl}$. Напишите уравнение(ия) соответствующих реакций, назовите вещества.
5. Вычислите массу 15%-ного раствора глицина, который можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом с выходом продуктов на каждой стадии, равным 75%.

6. При кислотном гидролизе дипептида массой 33 г образовалось только одно вещество — хлороводородная соль одной из аминокислот. Масса этой соли 55,75 г. Какова структура дипептида? Как он называется?
7. При щелочном гидролизе 48 г дипептида образовалось только одно вещество — натриевая соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 66,6 г. Установите строение дипептида и назовите его.
8. При действии на дипептид концентрированной азотной кислоты возникает желтое окрашивание. При гидролизе 3,12 г этого дипептида образовалось 3,3 г одной аминокислоты. Каково строение дипептида? Как он называется?
9. Напишите уравнения образования двух дипептидов из 2-аминопропановой кислоты и α -аминоизовалериановой кислоты. Назовите эти дипептиды. Приведите уравнения реакций, доказывающих амфотерность любого из дипептидов.

3.4.3. Белки (протеины)

● *Белки — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными связями —CO—NH—.*

Существуют 4 уровня структурной организации белковых молекул.

Первичная структура

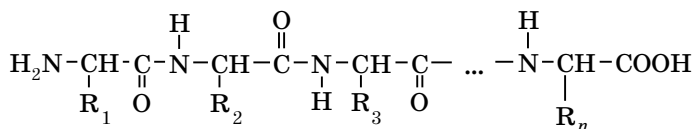
Под первичной структурой белков понимают *последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.*

Условно считают, что к белкам относятся полипептиды, содержащие в полипептидной цепи более 50 аминокислотных остатков и имеющие молекулярную массу от 5000 до нескольких миллионов.

Соединения с меньшим числом аминокислотных остатков называются **пептидами**. Они делятся на **олигопептиды** (от 2 до 10 остатков) и **полипептиды** (от 10 до 50 остатков).

* Парентеральное питание — это, как правило, внутривенное введение растворов, содержащих те или иные питательные вещества.

Первичная структура белков и пептидов может быть выражена следующим образом:



Любая полипептидная цепь на одном конце содержит группу $-\text{NH}_2$ (N-конец), а на другом конце группу $-\text{COOH}$ (C-конец).

Шаростержневая модель фрагмента первичной структуры белка, содержащего N-конец, показана на рис. 42 (R_1 , R_2 , R_3 , R_n — радикалы аминокислот).

Учитывая, что в образовании белковых молекул участвуют около 20 различных аминокислот, а общее число аминокислотных остатков в полипептидной цепи варьируется в очень широких пределах, число белков с различной первичной структурой практически бесконечно.

В зависимости от длины полипептидной цепи различные белки имеют различные значения молекулярных масс, например:

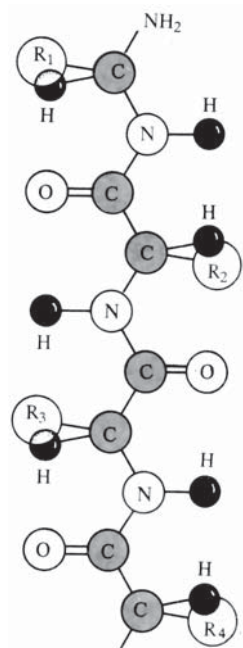
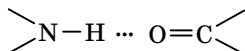


Рис. 42. Первичная структура белков

Белки	M_r
Инсулин человека (гормон)	5807
Рибонуклеазы (ферменты)	От 10 тыс. до нескольких десятков тысяч
Гемоглобин человека (транспортный белок)	$\approx 6,5 \cdot 10^4$

Вторичная структура

В результате образования внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода карбонильных групп



полипептидные цепи многих белков скручиваются в спираль, как это показано на рис. 43.

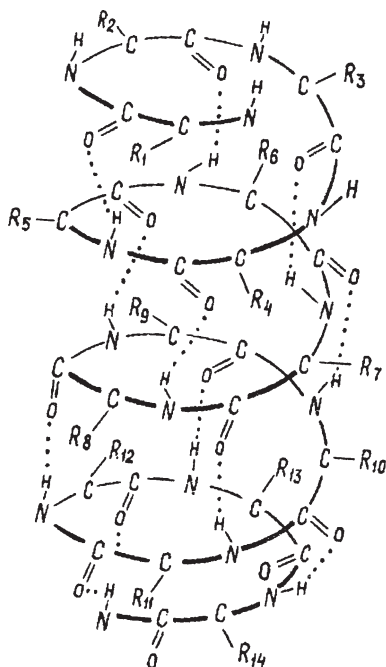


Рис. 43. Вторичная структура белков

На один виток спирали приходится 3,6 остатка аминокислот.

При образовании спирали радикалы аминокислотных остатков располагаются снаружи, что обуславливает возможность образования третичной структуры белка.

Третичная структура

Третичная структура определяет **конфигурацию макромолекулы белка** и представляет собой пространственную упаковку спирали (глобулу), которая стабилизируется связями различного типа между отдельными участками полипептидных цепей (рис. 44).

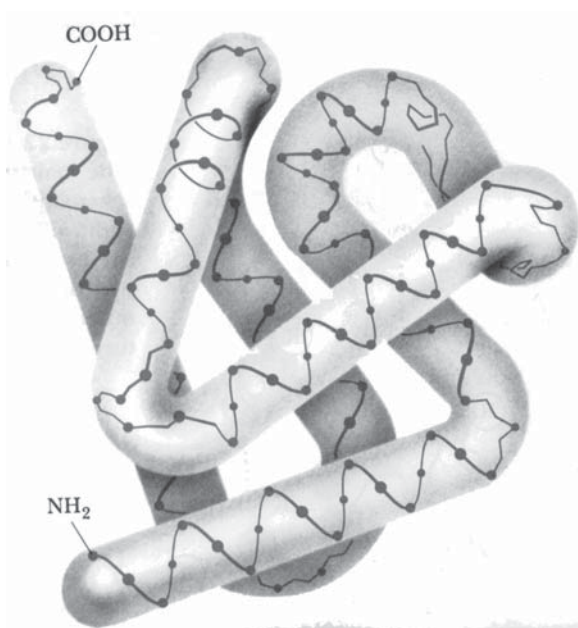


Рис. 44. Третичная структура белка

Таковыми связями являются:

— **дисульфидные** —S—S— , возникающие между серусодержащими аминокислотными звеньями;

— **сложноэфирные** $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O—}$, образующиеся в результате

взаимодействия карбоксильной группы в радикалах дикарбоновых кислот и гидроксильной группы в радикалах гидроксиаминокислот;

— **солевые мостики** между протонированной аминогруппой и ионизированной карбоксильной группой, которые содержатся в радикалах диамино- и дикарбоновых кислот: $\text{—NH}_3^+ \dots^- \text{OOC—}$.

Важную роль в образовании третичной структуры белков, находящихся в водной среде, играют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. В молекулах белков большая часть гидрофобных (неполярных и малополярных) радикалов скрыта внутри глобулы, а гидрофильные (полярные) радикалы располагаются на ее поверхности в гидратированном состоянии.

Именно третичная структура во многом обуславливает те или иные биологические функции белка.

Четвертичная структура

Для некоторых белков характерно образование **ассоциатов** из нескольких полипептидных цепей, каждая из которых имеет определенную первичную, вторичную и третичную структуру. Схематично четвертичная структура показана на рис. 45.

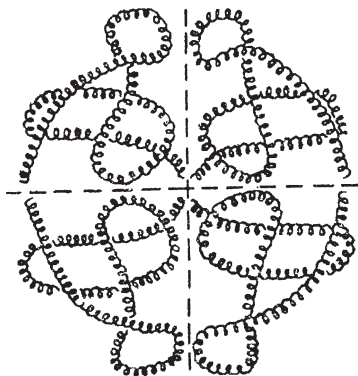


Рис. 45. Четвертичная структура белка

Полипептидные цепи (субъединицы) в четвертичной структуре не связаны ковалентно. Между ними существуют водородные, ионные, гидрофобные и другие связи.

Например, белок крови — *гемоглобин* — сложный белок (протеид), макромолекула которого состоит из четырех полипептидных цепей, соединенных с четырьмя небелковыми образованиями — *гемами*. В каждом геме содержится один атом железа, который может присое-

динять одну молекулу кислорода. Эмпирическая формула гемоглобина человека:



Физические свойства

Природные белки отличаются разнообразием своих физических свойств. При обычных условиях различные белки находятся либо в твердом, либо в жидком агрегатном состоянии.

Существуют растворимые и нерастворимые в воде белки.

В растворах белки обладают многими свойствами коллоидных растворов: они способны при изменении температуры переходить из жидкого состояния в желеобразное (гель). (Примером такого перехода является образование студня из крепких мясных или рыбных бульонов при охлаждении.)

Белки не имеют температур плавления и температур кипения, так как большинство из них при нагревании сворачивается.

Разнообразие физических свойств белков — одна из причин чрезвычайного разнообразия их биологических функций.

Физико-химические свойства

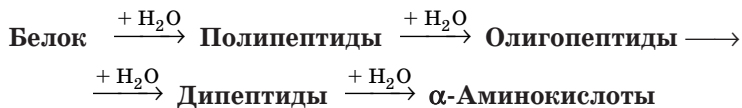
Как и аминокислоты, белки являются **амфотерными соединениями**, так как молекула любого белка содержит на одном конце группу $—NH_2$, а на другом конце — группу $—COOH$. Больше или меньшее число таких групп содержится также в радикалах диамино- и дикарбоновых кислот. Поэтому свойства белков во многом похожи на свойства аминокислот. Однако белки обладают и специфическими физико-химическими свойствами.

1. Гидролиз белков

Переваривание белков пищи в организме по своей сути представляет **ферментативный гидролиз** белковых молекул.

В лабораторных условиях и в промышленности проводится **кислотный гидролиз**. В любом случае в ходе гидролиза белков происходит разрушение пептидных связей.

Гидролиз белка имеет ступенчатый характер:



2. Обратимое осаждение (высаливание)

Белки способны осаждаться из растворов под действием таких веществ, как **этиловый спирт, ацетон, соли Na^+ , K^+ , NH_4^+** и др. Свойства белков при таком осаждении не меняются, поэтому при добавлении воды белки снова могут переходить в раствор.

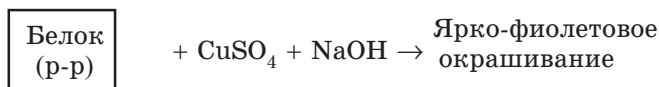
3. Необратимое осаждение (денатурация, свертывание)

При действии таких реагентов, как **соли тяжелых металлов (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и др.), концентрированные кислоты и щелочи**, а также в результате **нагревания, облучения УФ- и γ -лучами** происходит разрушение (полное или частичное) вторичной и третичной структуры белка и изменение его природных (нативных) свойств.

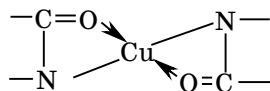
Пример тепловой денатурации — свертывание яичного белка альбумина при варке яиц.

4. Цветные качественные реакции на белки

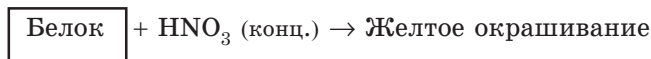
а) **Биуретовая реакция** — реакция на пептидные связи



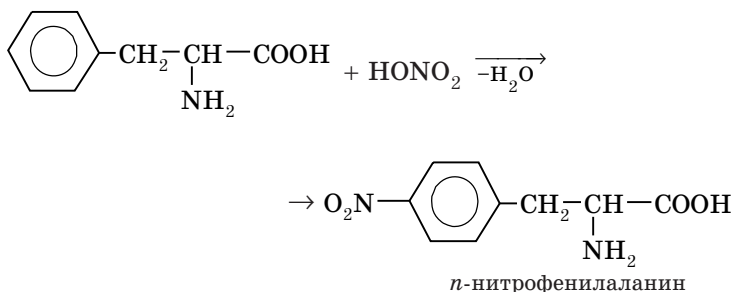
Причина появления окраски — образование комплексных соединений с координационным узлом:



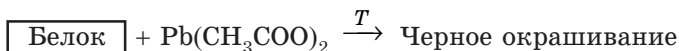
б) **Ксантопротеиновая реакция** (реакция на радикалы ароматических аминокислот)



Причина появления окраски — образование нитропроизводных ароматических аминокислот, например, фенилаланина:



в) **Цистеиновая реакция** (реакция на остатки S-содержащих аминокислот)



Причина появления окраски — образование черного осадка сульфида свинца (II) PbS.

Биологические функции белков

Функционирование белков лежит в основе важнейших процессов жизнедеятельности организма.

Обмен веществ, мышечное сокращение, нервная проводимость и жизнь клетки в целом неразрывно связаны с активностью *ферментов* — высокоспецифических катализаторов биохимических реакций, являющихся белками.

Основу костной и соединительной тканей составляют *структурные белки* (например, коллаген).

Работа мышц человека осуществляются по единому механизму при посредстве *белков сократительной системы* (например, актин, миозин).

Важную группу составляют *регуляторные белки*, контролирующие биосинтез белков и нуклеиновых кислот. К регуляторным белкам относятся также *белки-гормоны*,

которые секретируются эндокринными железами (например, инсулин, который регулирует содержание глюкозы в крови).

В активном транспорте ионов, липидов, углеводов и аминокислот через биологические мембраны участвуют *транспортные белки*. К последним относятся также гемоглобин и миоглобин, осуществляющие перенос кислорода.

Защитные системы организма формируются *защитными белками*, к которым относятся иммуноглобулины.

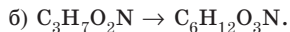
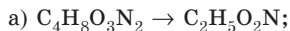
По составу белки делят на **простые** (протеины), состоящие только из аминокислотных остатков, и **сложные** (протеиды). Сложные могут включать ионы металлов (металлопротеиды), представлять собой прочные комплексы с липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеиды), а также ковалентно связывать остаток фосфорной кислоты (фосфопротеиды), углевода (гликопротеины) и т. д. Все эти сложные белки выполняют в организме важнейшие биологические функции.

Вопросы и упражнения

1. Что называется вторичной и третичной структурой белка? Какие воздействия вызывают разрушение вторичной и третичной структур белка с сохранением первичной структуры? Как называется этот процесс?
2. В результате какого процесса разрушается первичная структура белков пищи в организме человека? Какие вещества образуются при этом и что с ними происходит в дальнейшем?
3. К раствору яичного белка прибавили: а) немного концентрированной азотной кислоты и смесь нагрели; б) раствор гидроксида натрия и раствор сульфата меди (II). Что наблюдается в каждом случае? Как называются протекающие реакции? Присутствие каких структурных фрагментов в молекулах белка обуславливает протекание этих реакций?
4. Установите соответствие между названием белка и его биологической функцией:

БЕЛОК	ФУНКЦИЯ
1) инсулин	А) транспортная
2) миозин	Б) сократительная
3) гемоглобин	В) каталитическая
4) липаза	Г) регуляторная
	Д) пластическая

5. Напишите, используя структурные формулы, уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие одностадийные превращения:

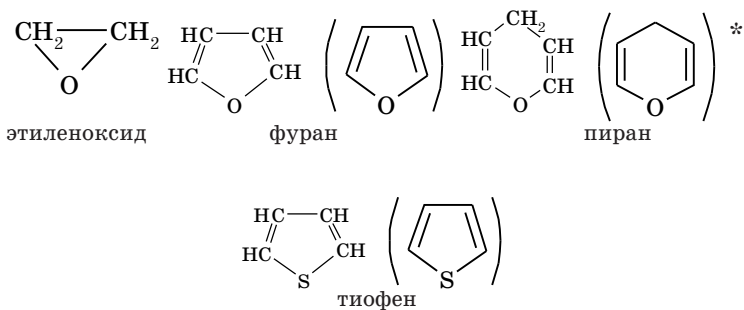


Назовите все участвующие в реакциях вещества.

3.4.4. Гетероциклические соединения

● *Гетероциклическими называются циклические органические соединения, в состав циклов которых кроме атомов углерода входят один или несколько атомов других элементов. Эти атомы (O, S, N и др.) называют гетероатомами.*

Простейшие кислород- и серусодержащие гетероциклы



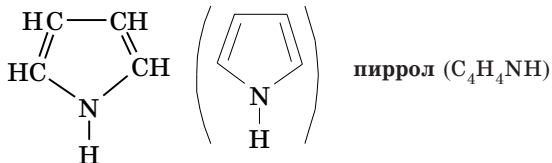
* Циклы, аналогичные фурану и пирану, содержатся в циклических формах моносахаридов. Поэтому α - и β -формы глюкозы, содержащие шестичленный цикл, называют *глюкопиранозными формами*; а α - и β -формы фруктозы, содержащие пятичленный цикл, называют *фруктофуранозными формами* (см. 3.3.6).

Классификация азотсодержащих гетероциклов

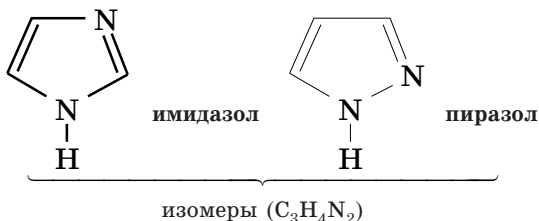
Наиболее распространенными и имеющими наибольшее биологическое значение являются N-содержащие гетероциклические соединения. Среди них особый интерес представляют:

— Пятичленные гетероциклы:

а) с одним атомом азота (пиррол и его производные)

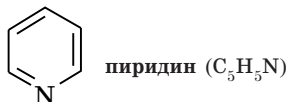


б) с двумя атомами азота (имидазол, пиазол и их производные)



— Шестичленные гетероциклы:

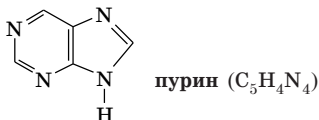
а) с одним атомом азота (пиридин и его производные)



б) с двумя атомами азота (пиримидин и его производные)

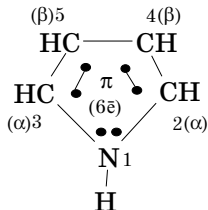


— Конденсированные (бициклические) гетероциклы (пури́н и его производные)



Пиррол

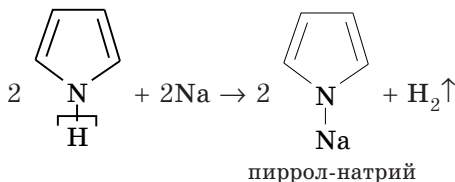
Цикл пиррола имеет **ароматический характер**, так как 4 неспаренных электрона атомов углерода и неподеленная пара электронов атома азота образуют единую шестизлектронную π -систему. (В отличие от бензола, в структурных формулах гетероциклических соединений единая π -система обычно не показывается.)



Участие неподеленной пары электронов атома азота в образовании ароматической связи объясняет, почему пиррол практически **не проявляет основных свойств** (в отличие от аминов). Напротив, пиррол обладает **слабокислотными свойствами**.

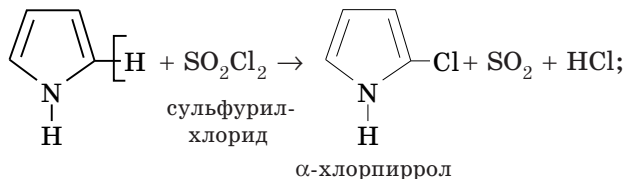
Химические свойства

I. Кислотные свойства: взаимодействие с активными металлами

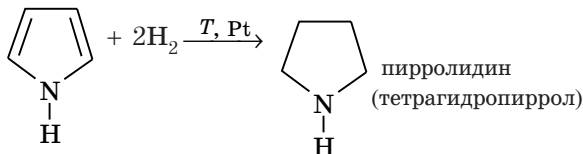


II. Ароматические свойства:

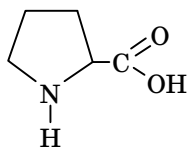
а) *реакции замещения* (как правило, в α -положении)



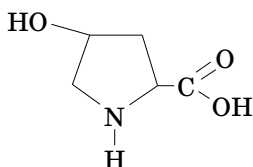
б) *реакции присоединения* (гидрирование)



Пирролидин является циклическим вторичным амином, проявляет сильноосновные свойства. Цикл пирролидина входит в состав гетероциклических аминокислот — *пролина* и *гидроксипролина*:



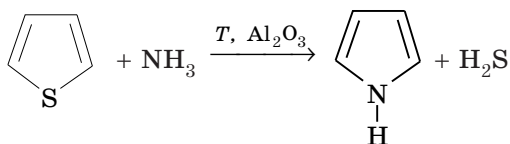
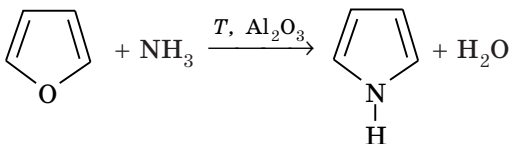
пролин



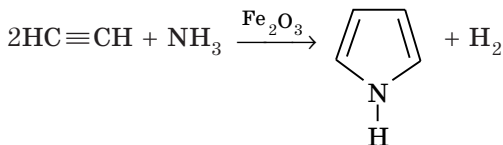
гидроксипролин

Способы получения

1. Получение из фурана и тиофена



2. Получение из ацетилена



Физические свойства

Пиррол — бесцветная жидкость с запахом хлороформа, т. кип. 131 °С, практически нерастворим в воде, растворяется в спирте и ацетоне.

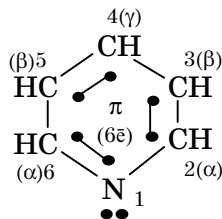
Сосновая лучина, смоченная соляной кислотой, окрашивается парами пиррола в красный цвет (отсюда название *pyrrol* — «красное масло»).

Биологическая роль

Циклы замещенных производных пиррола входят в состав *хлорофилла* и *гема*. В молекуле хлорофилла четыре замещенных пиррольных кольца связаны с атомом магния, а в геме — с атомом железа.

Пиридин

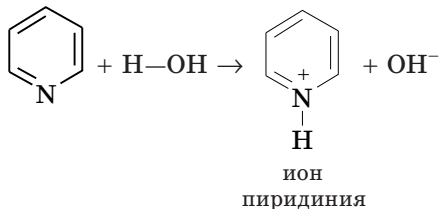
Цикл пиридина (как и цикл пиррола) имеет **ароматический характер** и очень похож на цикл бензола. Ароматическая шестиелектронная π -связь образована неспаренными электронами пяти атомов углерода и атома азота. В отличие от пиррола, неподеленная пара электронов атома азота в пиридине не участвует в образовании π -системы, поэтому может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи с H^+ . Следовательно, пиридин проявляет **основные свойства**.



Химические свойства

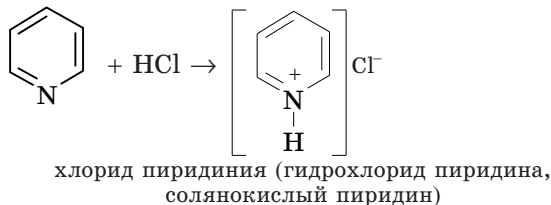
I. Основные свойства:

а) взаимодействие с водой



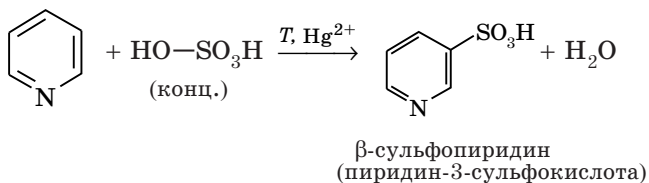
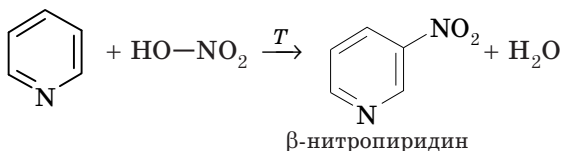
Водный раствор пиридина окрашивает лакмус в синий цвет.

б) взаимодействие с кислотами

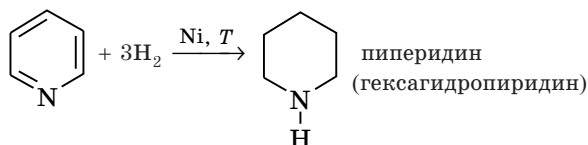


II. Ароматические свойства:

а) *реакции замещения* (как правило, в β -положении, поскольку атом азота ведет себя как заместитель II рода)

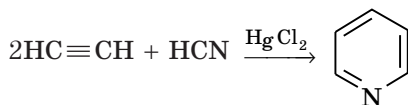


б) *реакции присоединения* (гидрирование)



Способы получения

1. *Выделение из каменноугольной смолы* (содержит около 0,08% пиридина).
2. *Синтез из ацетилена и циановодорода*

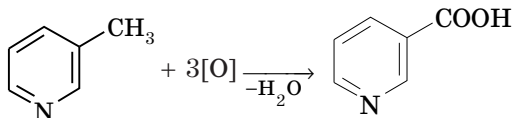


Физические свойства

Пиридин — бесцветная жидкость со специфическим запахом, т. кип. 115 °С, неограниченно смешивается с водой, весьма ядовит.

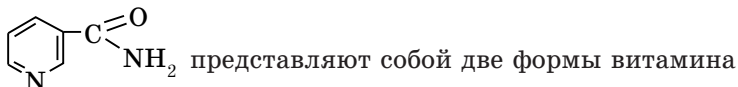
Биологическая роль

Гомолог пиридина — 3-метилпиридин (β -пиколин) — при окислении образует никотиновую кислоту:



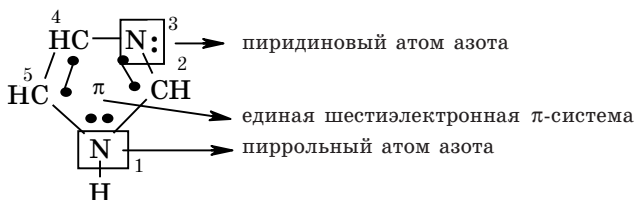
β-пиридинкарбоновая
(никотиновая) кислота

Никотиновая кислота и ее амид — никотинамид



РР, который применяется для лечения пеллагры (кожное заболевание).

Имидазол



Из приведенной формулы видно, что:

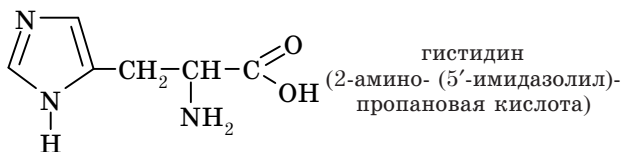
- имидазол (подобно пирролу и пиридину) является **ароматическим соединением**;
- имидазол обладает **амфотерными свойствами**, так как N(1) обуславливает кислотные свойства, а N(3) — основные свойства.

Физические свойства

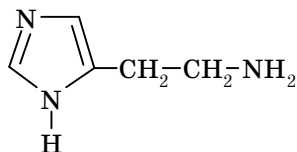
Имидазол — бесцветное твердое вещество, т. пл. 90 °С, хорошо растворяется в воде и спирте.

Биологическая роль

Ядро имидазола входит в состав одной из природных аминокислот — *гистидина*:

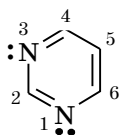


При декарбоксилировании ($-\text{CO}_2$) гистидина образуется *гистамин*:



Гистамин содержится в связанной форме в различных органах и тканях человека и животных, освобождается при аллергических реакциях, шоке, ожоге. Для его связывания применяют антигистаминные препараты.

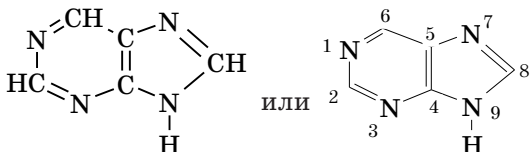
Пиримидин



Пиримидин, как и другие гетероциклические соединения, обладает **ароматическим характером**. Наличие двух пиридиновых атомов азота обуславливает **основные свойства** пиримидина. Производные пиримидина называются **пиримидиновыми основаниями**. Остатки трех пиримидиновых оснований (*урацила*, *тимина*, *цитозина*) входят в состав нуклеиновых кислот (см. 3.4.5 «Нуклеиновые кислоты»).

Пурин

Молекула пурина представляет собой систему из пиримидинового и имидазольного циклов, имеющих два общих углеродных атома:



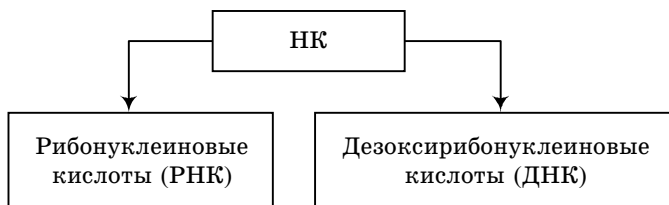
Производные пурина называются **пуриновыми основаниями**. Остатки двух пуриновых оснований (*аденина* и *гуанина*) входят в состав нуклеиновых кислот (см. Нуклеиновые кислоты).

3.4.5. Нуклеиновые кислоты

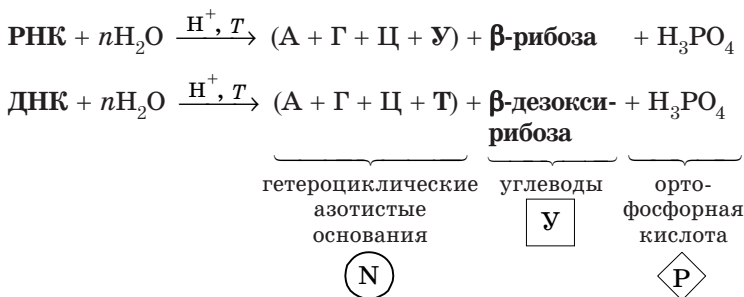
● **Нуклеиновые кислоты (НК)** — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из большого числа нуклеотидов.

НК = полинуклеотиды

Существует два вида нуклеиновых кислот:



Ниже приводятся схемы полного гидролиза РНК и ДНК, которые позволяют делать вывод о химическом составе НК:



(Аденин (А) и гуанин (Г) — производные **пурина**; цитозин (Ц), урацил (У), тимин (Т) — производные **пиримидина**.)

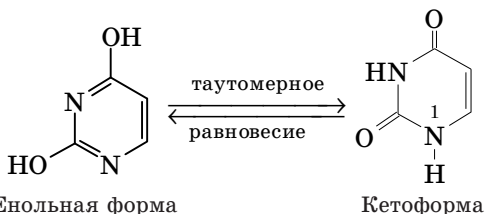
Результаты гидролиза НК свидетельствуют о том, что в их состав входят остатки гетероциклических азотистых оснований (пиримидиновых и пуриновых), пентоз (β -рибозы и β -дезоксирибозы) и ортофосфорной кислоты.

Рассмотрим структуры гетероциклических азотистых оснований, входящих в состав НК.

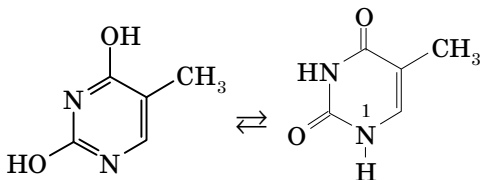
Для всех этих оснований (кроме аденина) характерно явление таутомерии. Каждое основание может существовать в **енольной форме** (в структуре имеется двойная связь (ен) и гидроксильная группа (ол) у одного атома углерода) и в **кето-форме** (в структуре имеется связь C=O). Этот вид таутомерии называется **кето-енольной таутомерией**.

Пиримидиновые основания

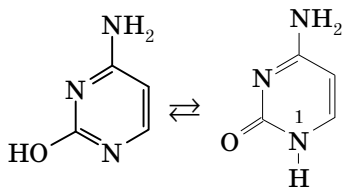
Урацил (2,4-дигидроксипиримидин)



Тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин, или 5-метилурацил)

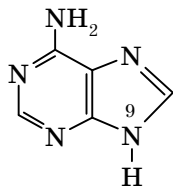


Цитозин (2-гидрокси-4-аминопиримидин)

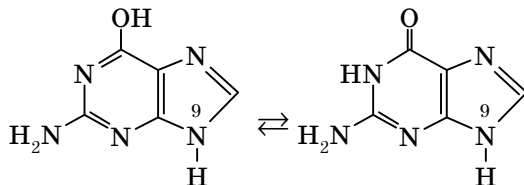


Пуриновые основания

Аденин
(6-аминопурин)



Гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

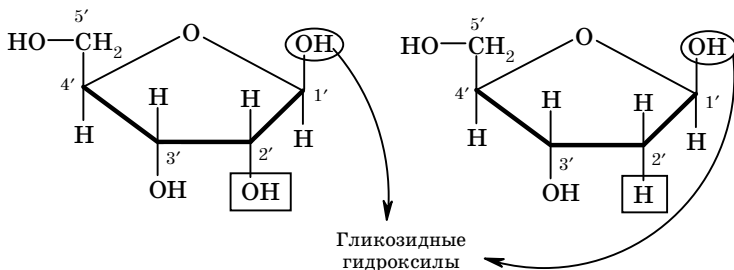


В состав нуклеиновых кислот урацил, тимин, цитозин и гуанин входят в кетоформе.

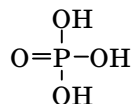
Формулы других структурных компонентов нуклеиновых кислот:

β -Рибоза

β -Дезоксирибоза



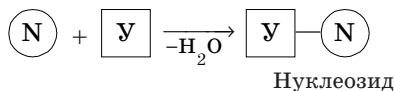
Трехосновная ортофосфорная кислота



Образование нуклеозидов

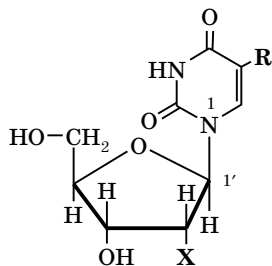
Соединяясь друг с другом, азотистое основание (N) и

β -рибоза (или β -дезоксирибоза) (Y) образуют нуклеозид:

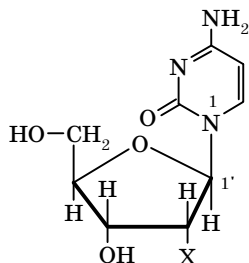


Нуклеозиды — продукты конденсации пиримидиновых или пуриновых оснований с β -рибозой или β -дезоксирибозой за счет образования β -гликозидных связей между атомом C(1') пентозы и атомом N(1) пиримидиновых или атомом N(9) пуриновых оснований.

Пиримидиновые нуклеозиды

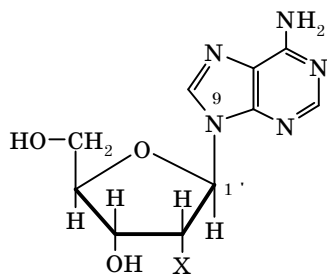


R	X	Название нуклеозида
H	OH	Уридин
CH ₃	H	Тимидин

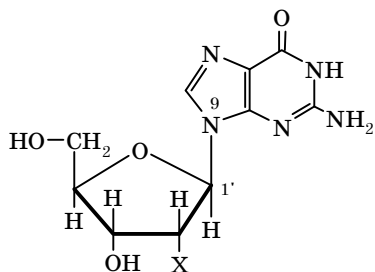


X	Название нуклеозида
OH	Цитидин
H	Дезоксицитидин

Пуриновые нуклеозиды



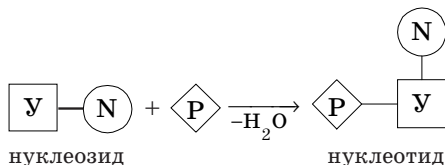
X	Название нуклеозида
OH	Аденозин
H	Дезоксиаденозин



X	Название нуклеозида
OH	Гуанозин
H	Дезоксигуанозин

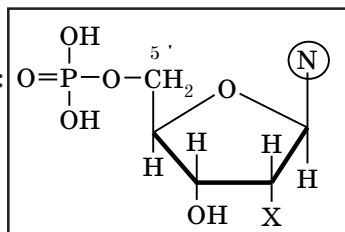
Образование нуклеотидов

Соединяясь с фосфорной кислотой P , нуклеозид образует **нуклеотид**:



Нуклеотиды — сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты. В этерификации обычно участвует **ОН-группа у атома С(5') β-рибозы или β-дезоксирибозы** (иногда в образовании нуклеотидов участвует ОН-группа у атома С(3')).

Общая формула нуклеотидов:



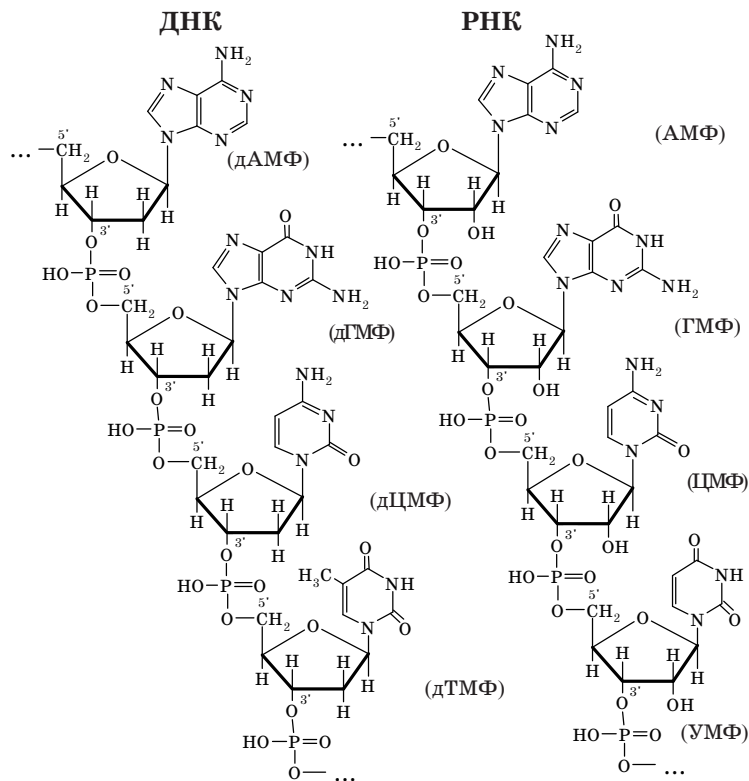
N	X	Названия нуклеотидов
Аденин	ОН	5'-Адениловая кислота; аденозин-5'-фосфат (АМФ)
	Н	5'-Дезоксиадениловая кислота; дезоксиаденозин-5'-фосфат (дАМФ)
Гуанин	ОН	5'-Гуаниловая кислота; гуанозин-5'-фосфат (ГМФ)
	Н	5'-Дезоксигуаниловая кислота; дезоксигуанозин-5'-фосфат (дГМФ)
Цитозин	ОН	5'-Цитидиловая кислота; цитидин-5'-фосфат (ЦМФ)
	Н	5'-Дезоксицитидиловая кислота; дезоксицитидин-5'-фосфат (дЦМФ)
Урацил	ОН	5'-Уридиловая кислота; уридин-5'-фосфат (УМФ)
Тимин	Н	5'-Тимидиловая кислота; тимидин-5'-фосфат (дТМФ)

Первичная структура НК

Под первичной структурой ДНК и РНК понимают последовательность моонуклеотидов в полинуклеотидной цепи.

Отдельные нуклеотидные остатки связаны между собой в полинуклеотидных цепях 3'-5'-фосфодиэфирными связями.

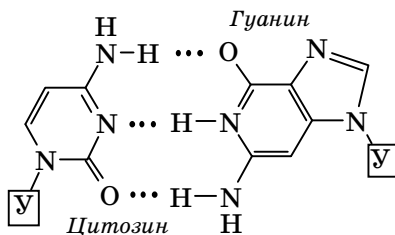
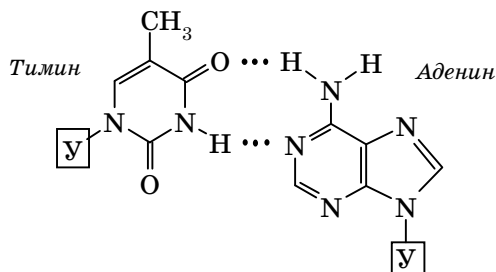
Ниже показаны фрагменты первичных структур ДНК и РНК, каждый из которых содержит 4 различных нуклеотида:



Трехмерная структура ДНК

Пространственная структура ДНК — это комплекс двух полинуклеотидных цепей, закрученных относительно общей оси, так что углевод-фосфатные цепи составляют периферию молекулы, а азотсодержащие гетероциклы направлены внутрь (двойная спираль Уотсона—Крика). Двойная спираль существует за счет водородных связей, которые образуются между комплементарными азотистыми основаниями.

Комплементарными по отношению друг к другу являются: а) аденин и тимин; б) гуанин и цитозин. В случае комплементарной пары «аденин—тимин» образуются две, а в случае пары «гуанин—цитозин» — три водородные связи:



Биологическая роль НК

ДНК

Содержатся в ядрах клеток. Важнейшая функция ДНК — хранение и передача наследственных признаков. При делении клеток двойная спираль ДНК раскручивается

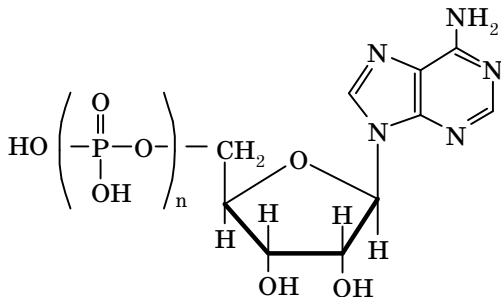
ся и разделяется на две цепи. На каждой отдельной цепи, как на матрице, происходит биосинтез новой цепи ДНК с учетом принципа комплементарности. В результате воссоздаются две новые двойные спирали ДНК. Этот процесс **репликации** лежит в основе обеспечения дочерних клеток молекулами ДНК, идентичными с ДНК родительских клеток. Генетическая информация, т. е. информация о синтезе определенных белков, закодирована в нуклеотидной последовательности ДНК. Одну аминокислоту кодирует трехнуклеотидная последовательность (кодон).

РНК

Находятся в рибосомах, а также в протоплазме клеток. Транспортные РНК (тРНК) **переносят аминокислоты** из цитоплазмы к месту синтеза белка — в рибосомы. Число тРНК превышает число α -аминокислот, участвующих в построении белков, поскольку некоторые аминокислоты переносятся не одной, а несколькими тРНК. Матричные (или информационные) РНК **копируют генетическую информацию** и **переносят** ее к месту биосинтеза белков.

Структура и биологическая роль аденозинфосфорных кислот

Аденозинфосфорные кислоты (адениновые рибонуклеотиды) — производные аденозина, содержащие остатки ортофосфорной или полифосфорных кислот. Особо важное биологическое значение имеют аденозин-5'-фосфорные кислоты:

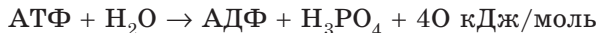


$n = 1 \Rightarrow$ Аденозинмонофосфорная кислота (АМФ)

$n = 2 \Rightarrow$ Аденозиндифосфорная кислота (АДФ)

$n = 3 \Rightarrow$ Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)

У человека скорость обмена АТФ составляет около 50 кг в сутки. Такая интенсивность обмена объясняется тем, что этот нуклеотид занимает центральное место в энергетике организма. Сокращение мышц, биосинтез белков и нуклеиновых кислот, многие другие процессы протекают за счет энергии, выделяющейся при гидролизе АТФ:

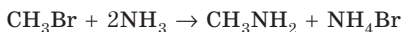
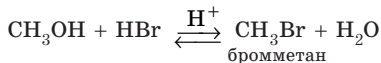
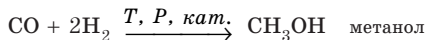


Обратный эндотермический процесс — превращение АДФ в АТФ (фосфорилирование АДФ) сопряжен в организме с окислительно-восстановительными реакциями, в ходе которых выделяется энергия (например, окисление глюкозы). Эта энергия аккумулируется в АТФ.

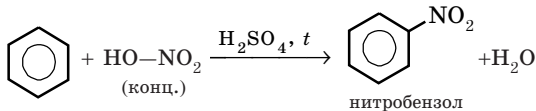
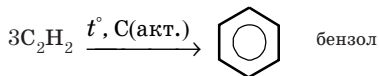
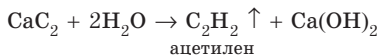
Задание № 1. Получите простейший предельный первичный амин и простейший ароматический первичный амин из неорганических веществ. Назовите эти амины и промежуточные вещества.

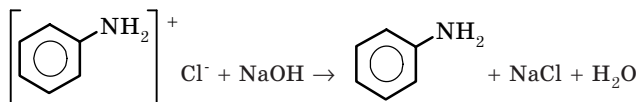
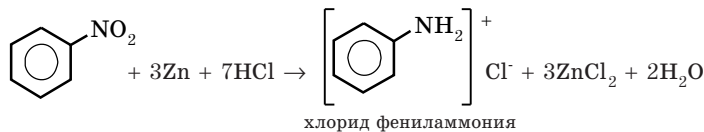
Ответ: Простейший предельный первичный амин — **метиламин (аминометан)** CH_3NH_2 . Простейший ароматический первичный амин — **анилин (фениламин, аминобензол)** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Способ получения CH_3NH_2



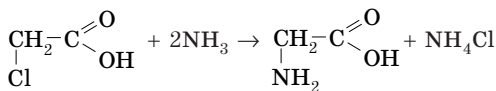
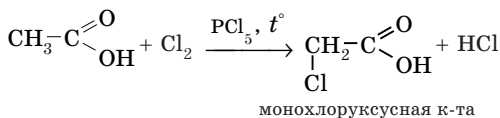
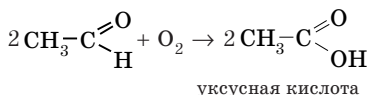
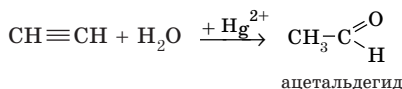
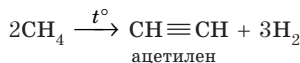
Способ получения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$





Задание № 2. Как исходя из метана получить глицин? Напишите уравнения соответствующих реакций и названия промежуточных соединений.

Ответ:



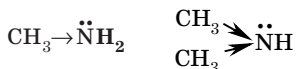
аминоуксусная кислота (глицин)

Задание № 3. Расположите в порядке усиления основных свойств следующие вещества: аммиак, анилин, метиламин, диметиламин. Аргументируйте предложенный вами порядок.

Ответ: Амины, как и аммиак NH_3 , проявляют свойства оснований, что обусловлено наличием атома азота, имеющего неподеленную пару электронов, за счет которой может происходить присоединение протона H^+ . Ароматические амины (например, анилин) являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку в их молекулах неподеленная пара электронов атома азота находится в p, π -сопряжении с π -электронной системой бензольного ядра и менее склонна к образованию связи с протоном:



Алифатические радикалы, проявляя положительный индуктивный эффект, напротив, увеличивают электронную плотность на атоме азота аминогруппы, что облегчает образование донорно-акцепторной связи с ионом водорода (протоном):



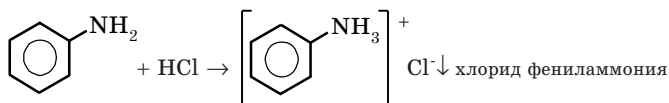
(Стрелками показано смещение электронной плотности по индуктивному механизму.)

Таким образом, усиление основных свойств происходит в следующем порядке:

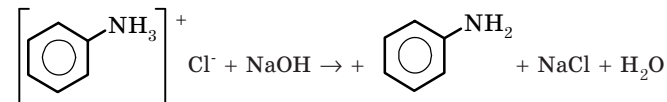


Задание № 4. Имеется раствор анилина и фенола в бензоле. Как можно химическими методами выделить из этого раствора анилин и фенол в свободном виде? Напишите уравнения соответствующих реакций.

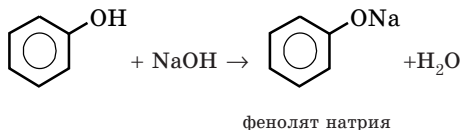
Ответ: Пропустим через этот раствор сухой хлороводород. Анилин, проявляя основные свойства, вступает в реакцию с HCl, в результате чего образуется соль, которая представляет собой ионное соединение, нерастворимое в бензоле и выпадающее в осадок:



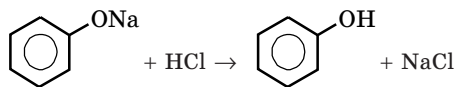
Осадок отфильтруем и обработаем водным раствором щелочи, при этом анилин выделяется в свободном виде:



К фильтрату (раствору фенола в бензоле) прибавим водный раствор щелочи. Фенол, проявляя кислотные свойства, образует со щелочью соль, которая, будучи ионным соединением, находится в водном слое, не смешивающемся с бензолом:



С помощью делительной воронки отделим водный слой, содержащий фенолят натрия, и прибавим к нему соляную кислоту; при этом фенол выделяется в свободном виде:

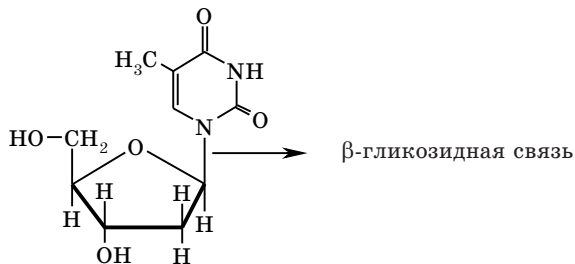


Задание № 5. В результате какого процесса, протекающего в организме человека, разрушается первичная структура белков пищи? Какие вещества образуются при этом и что с ними происходит в дальнейшем?

Ответ: Белки пищи, поступающие в организм человека, подвергаются процессу **гидролиза**, который происходит при участии специальных ферментов. Конечными продуктами этого процесса являются **α -аминокислоты**. Определенная часть этих аминокислот окисляется с выделением энергии; другая часть участвует в сложном процессе биосинтеза белков, свойственных данному организму.

Задание № 6. Напишите структурную формулу дезоксирибонуклеозида, молекула которого содержит наименьшее число атомов азота. Назовите этот нуклеозид. Покажите в его формуле β -гликозидную связь. Какие вещества образуются при гидролизе данного нуклеозида?

Ответ: Из тех азотистых оснований, которые входят в состав ДНК, наименьшее число атомов азота в молекуле имеет тимин. Поэтому искомым дезоксирибонуклеозид — **тимидин**:



При гидролизе тимидина разрушается β -гликозидная связь, и в результате образуются гетероциклическое азотистое основание **тимин** и моносахарид **β -дезоксирiboза**.

Материал для повторения раздела 3.4

Важнейшие понятия

Первичные амины — производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на аминогруппу —NH_2 .

Вторичные амины — органические соединения, в молекулах которых группа —NH— связана с двумя углеводородными радикалами.

Третичные амины — органические соединения, в молекулах которых атом азота связан с тремя углеводородными радикалами.

Соли четвертичных аммониевых оснований — ионные соединения, состоящие из катиона, в котором атом азота связан с четырьмя углеводородными радикалами, и аниона кислотного остатка $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$.

Анилин (аминобензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — простейший ароматический амин; бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде.

Сульфаниловая кислота (п-аминобензолсульфокислота) $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ — промежуточный продукт в синтезе сульфаниламидных препаратов.

Стрептоцид (сульфаниламид) $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NH}_2$ — амид сульфаниловой кислоты; простейший среди сульфаниламидных препаратов; обладает антимикробным действием.

Аминокислоты — соединения, молекулы которых содержат и карбоксильную, и аминогруппу.

α -Аминокислоты — аминокислоты, содержащие аминогруппу и карбоксильную группы у одного углеродного атома, который называется α -атомом.

Глицин (гликокол) $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COOH}$ — природная заменимая аминокислота.

Аланин (α -аминопропионовая кислота) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — природная заменимая аминокислота.

Серин $\text{HO—CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — природная заменимая аминокислота.

Цистеин $\text{HS—CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — природная серусодержащая заменимая аминокислота.

Фенилаланин $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — представитель ароматических аминокислот; незаменимая природная аминокислота.

Тирозин [β -(п-гидроксифенил)аланин]

$\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — ароматическая природная незаменимая аминокислота.

Валин (α -аминоизовалериановая кислота)

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — незаменимая природная аминокислота.

Аспарагиновая (аминоянтарная) кислота

$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ — моноаминодикарбоновая заменимая природная аминокислота.

Глутаминовая (α -аминоглутаровая) кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ — моноаминодикарбоновая заменимая природная аминокислота.

Лизин (α,ϵ -диаминокапроновая кислота)

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ — диаминомонокарбоновая незаменимая природная аминокислота.

Биполярные ионы (цвиттер-ионы) — внутренние соли аминокислот, образующиеся в результате миграции ионов H^+ от карбоксильных групп $-\text{COOH}$ к аминогруппам $-\text{NH}_2$.

Нейтральные аминокислоты — моноаминомонокарбоновые кислоты, водные растворы которых имеют нейтральный характер среды ($\text{pH} = 7$).

Кислые аминокислоты — моноаминодикарбоновые кислоты, водные растворы которых имеют кислый характер среды ($\text{pH} < 7$).

Основные аминокислоты — диаминомонокарбоновые кислоты, водные растворы которых имеют щелочной характер среды ($\text{pH} > 7$).

Пептиды — продукты конденсации молекул аминокислот за счет образования пептидных (амидных) связей $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Капрон (полиамидное волокно) — полимер; продукт поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты.

Белки (протеины) — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными связями.

Первичная структура белка — последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Вторичная структура белка — для большинства белков спиралевидная конформация полипептидной цепи, стабилизируемая внутримолекулярными водородными связями.

Третичная структура белка — пространственная укладка спиралевидной полипептидной цепи в виде глобулы (для глобулярных белков). Стабилизируется дисульфидными, сложноэфирными связями, гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями и др.

Четвертичная структура белка — ассоциаты, образующиеся из нескольких полипептидных цепей в результате их нековалентного связывания.

Высаливание белков — обратимое осаждение белков из их водных растворов под действием солей натрия, калия, аммония, этилового спирта, ацетона и др.

Денатурация (свертывание) белков — изменение природных (нативных) свойств белка в результате полного или частичного разрушения его вторичной и третичной структуры. Происходит под действием различных факторов: температуры, УФ- и γ -излучений, солей тяжелых металлов, концентрированных кислот и щелочей и т. д.

Цветные качественные реакции на белки:

- *Биуретовая реакция* — реакция на пептидные связи (взаимодействие со щелочным раствором сульфата меди (II); визуальный эффект — ярко-фиолетовое окрашивание).
- *Ксантопротеиновая реакция* — реакция на радикалы ароматических аминокислот (взаимодействие с концентрированной азотной кислотой; визуальный эффект — желтое окрашивание).
- *Цистеиновая реакция* — реакция на остатки серусодержащих аминокислот (взаимодействие с раствором ацетата свинца (II); визуальный эффект — черное окрашивание).

Протеины — простые белки, состоящие только из аминокислотных остатков.

Протеиды — сложные белки, в состав которых кроме полипептидных цепей входят небелковые части.

Гетероатомы — атомы азота, кислорода, серы и других элементов, которые наряду с атомами углерода образуют циклы гетероциклических соединений.

Этиленоксид C_2H_4O — трехчленный кислородсодержащий гетероцикл.

Фуран C_4H_4O — пятичленный кислородсодержащий гетероцикл.

Пиран C_5H_6O — шестичленный кислородсодержащий гетероцикл.

Тиофен C_4H_4S — пятичленный серусодержащий гетероцикл.

Пиррол C_4H_4NH — пятичленный азотсодержащий гетероцикл; проявляет слабокислотные и ароматические свойства.

Имидазол и пиразол $C_3H_4N_2$ — изомеры; пятичленные гетероциклы, содержащие два гетероатома азота; проявляют амфотерные и ароматические свойства.

Пиридин C_5H_5N — шестичленный азотсодержащий гетероцикл; проявляет основные и ароматические свойства.

Пиримидин $C_4H_4N_2$ — шестичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота; проявляет основные свойства.

Пурин $C_5H_4N_4$ — конденсированное (бициклическое) гетероциклическое соединение, содержащее четыре гетероатома азота; проявляет основные свойства.

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) — природные высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа нуклеотидов.

Нуклеотид — сложный эфир нуклеозида и орто-фосфорной кислоты.

Нуклеозид — продукт конденсации гетероциклического азотистого основания и β -рибозы (в случае РНК) или β -дезоксирибозы (в случае ДНК).

Аденин и гуанин — производные пурина; гетероциклические азотистые основания, остатки которых входят в состав РНК и ДНК.

Цитозин — производное пиримидина; гетероциклическое азотистое основание, остатки которого входят в состав РНК и ДНК.

Урацил — производное пиримидина; гетероциклическое азотистое основание, остатки которого входят в состав РНК.

Тимин — производное пиримидина; гетероциклическое азотистое основание, остатки которого входят в состав ДНК.

Пиримидиновые нуклеозиды — уридин, тимидин, цитидин, дезоксицитидин.

Пуриновые нуклеозиды — аденозин, дезоксиаденозин, гуанозин, дезоксигуанозин.

Нуклеотиды в ДНК — дезоксиаденозинмонофосфат, дезоксигуанозинмонофосфат, дезоксицитидинмонофосфат, тимидинмонофосфат.

Нуклеотиды в РНК — аденозинмонофосфат, гуанозинмонофосфат, цитидинмонофосфат, уридинмонофосфат.

Первичная структура НК — последовательность моонуклеотидов в полинуклеотидной цепи.

Трехмерная структура ДНК — двойная спираль, образованная двумя полинуклеотидными цепями, которые соединены водородными связями.

Комплементарные азотистые основания — гетероциклические азотистые основания, структура которых благоприятствует образованию между ними водородных связей, стабилизирующих

двойную спираль ДНК. Комплементарными по отношению друг к другу являются: аденин и тимин, гуанин и цитозин.

Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) — нуклеотид; производное аденозина и трифосфорной кислоты $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Играет центральную роль в процессах обмена энергии в организме.

Именные реакции

Реакция Зинина — способ получения анилина путем восстановления нитробензола.

Реакция Гофмана — алкилирование аминов галогеналканами. В результате алкилирования первичные амины превращаются во вторичные, а вторичные — в третичные.

Тесты для проверки знаний

Ниже представлены тесты по каждому из разделов данной книги, которые позволят вам оценить степень усвоения знаний, а также умение применять их для решения практических заданий.

Все предлагаемые задания являются тестами с выбором ответа, т.е. к каждому заданию дается 4 варианта ответа, из которых только один правильный.

По каждому разделу приводится два варианта тестовых заданий: «А» — более простой и «В» — более сложный.

Для всех тестовых заданий указаны правильные ответы.

Тесты к разделу 1.1 «Строение вещества»

Вариант 1.1 А

- О простом веществе кислороде идет речь в выражении:
 - кислород входит в состав воды
 - кислород входит в состав углекислого газа
 - кислород входит в состав воздуха
 - кислород входит в состав глюкозы
- Химический элемент, один из изотопов которого имеет массовое число атома 44 и содержит в ядре 24 нейтрона, — это:
 - хром
 - кальций
 - рутений
 - скандий
- Электронное строение атома некоторого элемента: $[\text{Ne}] 3s^2 p^5$. Порядковый номер элемента:
 - 7
 - 9
 - 15
 - 17
- Атом какого элемента в основном состоянии имеет два неспаренных электрона на внешнем электронном слое?
 - C
 - Mg
 - Be
 - He

5. Правильным является утверждение, что общую формулу $\text{Э}_2\text{O}_5$ имеют:
 - 1) все оксиды элементов V группы ПСЭ
 - 2) все оксиды элементов главной подгруппы V группы ПСЭ
 - 3) все оксиды элементов побочной подгруппы V группы ПСЭ
 - 4) высшие оксиды элементов V группы ПСЭ
6. Для какой пары элементов разность электроотрицательностей имеет наибольшее значение?
 - 1) Na, K 2) Si, Cl 3) Na, Cl 4) F, Cl
7. Химические связи в молекуле воды:
 - 1) ионные 2) ковалентные полярные
 - 3) водородные 4) ковалентные неполярные
8. Химические связи какого типа отсутствуют в хлориде аммония NH_4Cl ?
 - 1) ковалентные неполярные
 - 2) ковалентные полярные
 - 3) донорно-акцепторные
 - 4) ионные
9. Линейную форму имеет молекула:
 - 1) H_2O 2) H_2S 3) BeCl_2 4) OF_2
10. Кристаллическая решетка какого типа характерна для соединений s-металлов с p-элементами, имеющими большую электроотрицательность?
 - 1) металлическая 2) атомная
 - 3) молекулярная 4) ионная

Вариант 1.1 В

1. Число нейтронов не одинаково в атомах изотопов:
 - 1) ^{18}O и ^{19}F 2) ^{37}Cl и ^{40}Ca
 - 3) ^{28}Si и ^{31}P 4) ^{23}Na и ^{24}Mg
2. Среди элементов четвертого периода ПСЭ наибольшее число неспаренных электронов в основном состоянии имеет атом:
 - 1) марганца 2) железа
 - 3) мышьяка 4) хрома
3. Общей формуле ЭO_3 соответствует высший оксид элемента, атом которого имеет строение внешнего электронного слоя:
 - 1) $5s^2 5p^4$ 2) $4s^2 4p^6$ 3) $3s^2 3p^1$ 4) $2s^2 2p^2$

4. Наименьший радиус имеет атом:
1) ${}_{15}\text{P}$ 2) ${}_{16}\text{S}$ 3) ${}_{33}\text{As}$ 4) ${}_{50}\text{Sn}$.
5. Высшая степень окисления какого элемента имеет наибольшее алгебраическое значение?
1) углерод 2) кислород 3) азот 4) фтор
6. Низшая степень окисления какого элемента имеет наименьшее алгебраическое значение?
1) фосфор 2) титан 3) сера 4) хлор
7. В каком ионе марганец имеет наибольшую степень окисления?
1) MnO_3^{2-} 2) MnO_4^- 3) MnO_4^{2-} 4) MnO_4^{4-}
8. Какая из следующих связей является наименее полярной?
1) $\text{H}-\text{Cl}$ 2) $\text{H}-\text{S}$ 3) $\text{H}-\text{N}$ 4) $\text{H}-\text{C}$
9. Почему молекулы HCl в большей степени диссоциируют на ионы в водных растворах, чем молекулы HF ?
1) потому что фтор имеет большую электроотрицательность, чем хлор
2) потому что между молекулами HF существуют прочные водородные связи
3) потому что атом фтора имеет меньший радиус по сравнению с атомом хлора
4) потому что хлор является менее активным неметаллом, чем фтор
10. В некотором водном растворе $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$. Формулой растворенного вещества может быть:
1) NH_4OH 2) CH_3OH 3) HOCl 4) CH_3COOH

Тесты к разделу 1.2

«Классификация неорганических веществ»

Вариант 1.2 А

1. Какому из указанных оксидов не соответствует гидроксид?
1) оксид фосфора (V) 2) оксид серы (VI)
3) оксид азота (II) 4) оксид хлора (I)
2. Формулы кислоты, нормальной соли и амфотерного гидроксида соответственно:

- 1) HBr , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 2) NH_3 , CaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$
 3) HNO_3 , NH_4Cl , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 4) H_2SO_4 , KHCO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$
3. Валентность кислотообразующего элемента в молекуле хлорной кислоты равна:
 1) I 2) III 3) V 4) VII
4. Среди следующих веществ оксидом не является:
 1) PbO_2 2) CaO_2 3) MnO_2 4) CO_2
5. Металл, который образует оксиды трех типов (основный, амфотерный, кислотный), — это:
 1) медь 2) кальций 3) натрий 4) хром
6. Среди веществ: KCN , NH_4Cl , $\text{Ba}(\text{HS})_2$, CuOHCl , NaHCO_3 , CHCOONH_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CaHPO_4 — число кислых солей равно:
 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
7. Аллотропными модификациями являются:
 1) алмаз и графит
 2) чугун и сталь
 3) оксид серы (IV) и оксид серы (VI)
 4) протий и дейтерий
8. Элемент, который образует простое вещество, состоящее из трехатомных молекул, — это:
 1) азот 2) кислород 3) бром 4) водород
9. Сумма коэффициентов в сокращенном ионном уравнении реакции $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ равна:
 1) 5 2) 6 3) 7 4) 8
10. В растворе дигидрофосфата натрия наиболее велика концентрация ионов:
 1) H^+ 2) HPO_4^{2-} 3) Na^+ 4) H_2PO_4^-

Вариант 1.2 В

1. Дихромовая кислота, гидроксид свинца (II) и азотистая кислота являются гидратами соответственно следующих оксидов:
 1) Cr_2O_3 , PbO , NO_2 2) CrO_3 , PbO , N_2O_5
 3) CrO_3 , PbO_2 , N_2O_3 4) CrO_3 , PbO , N_2O_3
2. Гидроксид цинка, гипохлорит натрия, гидрокарбонат кальция — это соответственно:
 1) основание, кислая соль, основная соль
 2) амфотерный гидроксид, нормальная соль, кислая соль

- 3) амфотерный гидроксид, основная соль, кислая соль
 4) основание, нормальная соль, основная соль
3. Одинаковую валентность имеют все кислотные остатки, которые входят в группу:
- 1) сульфат, нитрат, цианид
 - 2) перхлорат, нитрит, карбонат
 - 3) фторид, перманганат, хлорат
 - 4) сульфид, силикат, гипохлорит
4. Верным является утверждение:
- 1) все гидроксиды металлов проявляют основные свойства
 - 2) гидроксиды металлов могут проявлять основные, амфотерные и кислотные свойства
 - 3) кислородсодержащие кислоты не являются гидроксидами
 - 4) неметаллы не образуют гидроксиды
5. Кислые соли не могут быть образованы ни одной из кислот, которые входят в группу:
- 1) HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3
 - 2) HClO_4 , HClO_3 , H_2S
 - 3) HCl , H_3PO_4 , H_2SO_3
 - 4) HNO_2 , HBr , HCN
6. Кислая соль, которая может быть образована гидроксидом железа (III) и ортофосфорной кислотой, — это:
- 1) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
 - 2) $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$
 - 3) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 - 4) FeHPO_4
7. В каком ряду генетическая связь «оксид→гидроксид→соль» нарушается?
- 1) $\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4$
 - 2) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$
 - 3) $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 - 4) $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
8. Среди перечисленных веществ: Li_2O , BeO , B_2O_3 , CO_2 , N_2O , OF_2 , SiO_2 , Mn_2O_7 , BaO , Cr_2O_3 , CaO_2 — число основных и кислотных оксидов равно соответственно:
- 1) 3 и 3
 - 2) 2 и 4
 - 3) 3 и 4
 - 4) 4 и 4
9. Число различных солей, которые могут образоваться при одновременном растворении в воде оксида бария и углекислого газа, равно:
- 1) 1
 - 2) 2
 - 3) 3
 - 4) 4

10. Гидроксид хрома (III) может образовать каждую из солей, которые входят в группу:
- 1) $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, NaCrO_2 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$
 - 2) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2CrO_4 , CrOHNO_3
 - 3) CrCl_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
 - 4) $\text{Cr}(\text{HS})_3$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Тесты к разделу 1.3 «Важнейшие количественные расчеты в химии»

Вариант 1.3 А

1. Массовая доля хлора наибольшая в соединении:
1) NH_4Cl 2) LiCl 3) NaCl 4) KCl
2. В какой массе воды содержится такое же количество вещества, что и в 90 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
1) 9 г 2) 18 г 3) 5 г 4) 90 г
3. Число молей атомов азота в 160 г нитрата аммония равно:
1) 1 2) 2 3) 3 4) 4
4. Даны 10 г водорода H_2 и 10 г аргона Ar . При нормальных условиях:
1) $V(\text{Ar})$ больше $V(\text{H}_2)$ в 20 раз
2) $V(\text{H}_2)$ больше $V(\text{Ar})$ в 10 раз
3) $V(\text{Ar})$ меньше $V(\text{H}_2)$ в 20 раз
4) объемы H_2 и Ar одинаковы
5. При одинаковых условиях равные объемы следующих газов имеют одинаковые массы:
1) CO_2 и SO_2 2) O_2 и O_3
3) CO и N_2 4) HCl и HBr
6. Вещество, состав которого не соответствует простейшей формуле CH_2O , имеет молекулярную формулу:
1) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
3) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 4) CH_3COOH
7. Объемная доля азота в воздухе примерно равна:
1) 21% 2) 50% 3) 63% 4) 78%
8. При растворении 6 моль алюминия в избытке соляной кислоты выделяется газообразный водород количеством:
1) 9 моль 2) 8 моль 3) 7 моль 4) 6 моль

9. Азот реагирует с водородом при образовании аммиака в объемном соотношении:
1) 1:1 2) 1:2 3) 1:3 4) 2:3
10. В 200 мл децимолярного раствора гидроксида натрия масса растворенного вещества равна:
1) 0,8 г 2) 8,0 г 3) 80,0 г 4) 800 г

Вариант 1.3 В

1. Гидрид одновалентного металла содержит 12,5% элемента водорода по массе. Этим металлом является:
1) литий; 2) натрий; 3) калий; 4) рубидий.
2. Простейшей формулой вещества, в котором массовые доли углерода и водорода равны соответственно 80 и 20%, является:
1) CH 2) CH_2 3) CH_3 4) CH_4
3. Гидрокарбонат аммония массой 395 г подвергнут термическому разложению:
$$\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$$

Полученный при этом суммарный объем газов и паров (при н.у.) равен:
1) 448 л 2) 336 л 3) 224 л 4) 112 л
4. Число атомов водорода в 1,12 л этана C_2H_6 (н.у.) равно приблизительно:
1) $1,8 \cdot 10^{22}$ 2) $3,0 \cdot 10^{22}$ 3) $1,8 \cdot 10^{23}$ 4) $3,0 \cdot 10^{23}$
5. В какой из указанных порций вещества при н.у. содержится наибольшее число молекул?
1) 2 моль N_2 2) 44,8 л H_2
3) 0,018 л $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ 4) 132 г CO_2
6. Масса соли, образовавшейся при пропускании 5,6 л (н.у.) хлороводорода через раствор, содержащий 11,2 г гидроксида калия, равна:
1) 18,6 г 2) 14,9 г 3) 11,2 г 4) 5,6 г
7. После кипячения 100 г раствора поваренной соли массовая доля NaCl увеличилась от 10 до 16%. Масса испарившейся воды равна (в граммах):
1) 3,75 2) 6,25 3) 37,5 4) 62,5
8. В сантимолярном растворе степень ионизации сульфата натрия равна 100%. Количество ионов натрия в 100 л этого раствора равно (в молях):
1) 2,0 2) 0,2 3) 1,0 4) 0,1

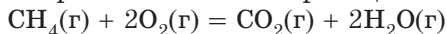
9. Степень диссоциации одноосновной кислоты равна 0,4. В растворе этой кислоты суммарное число ионов, приходящихся на каждые 100 недиссоциированных молекул, равно (с точностью до целых чисел):
1) 106 2) 114 3) 127 4) 133
10. Масса гидроксида натрия, необходимая для полной нейтрализации 240 мл 4% -ного раствора серной кислоты (плотность 1,025 г/мл), равна:
1) 2 г 2) 4 г 3) 8 г 4) 16 г

Тесты к разделу 1.4 «Типы химических реакций и закономерности их протекания»

Вариант 1.4 А

1. Какая из следующих реакций не является окислительно-восстановительной?
1) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$
3) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
2. В роли окислителя водород выступает в реакции:
1) $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
3) $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
4) $\text{Ba} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$
3. Какое из следующих превращений является процессом восстановления?
1) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 2) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
3) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0$ 4) $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
4. Какие вещества выделяются соответственно на катоде и аноде при электролизе водного раствора нитрата меди (II)?
1) H_2 и O_2 2) Cu и O_2 3) H_2 и NO_2 4) Cu и NO_2
5. Теплота образования 1 моль жидкой воды из простых веществ равна 284 кДж. Количество теплоты, выделяющейся при образовании 4,5 г воды, равно (в кДж):
1) 1278 2) 142 3) 71 4) 35,5

6. Скорость химической реакции:



при увеличении концентрации исходных веществ в 3 раза повышается в:

- 1) 6 раз 2) 9 раз 3) 18 раз 4) 27 раз

7. При повышении давления в 4 раза скорость реакции $\text{C}(\text{тв}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CCl}_4(\text{г})$ возрастает в:

- 1) 4 раза; 2) 8 раз; 3) 16 раз; 4) 64 раза.

8. Температурный коэффициент реакции равен 2. Для увеличения скорости этой реакции в 64 раза температуру ее проведения следует повысить на:

- 1) 60° 2) 50° 3) 40° 4) 30°

9. Обратимая реакция, равновесие которой смещается в одном направлении и при повышении температуры, и при повышении давления, — это:

- 1) $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{Q}$
2) $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г}) + \text{Q}$
3) $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) - \text{Q}$
4) $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) + \text{Q}$

10. Реакции, с помощью которых осуществляются превращения



относятся соответственно к типам:

- 1) замещения, обмена, разложения, соединения
2) соединения, обмена, разложения, замещения
3) соединения, замещения, разложения, разложения
4) соединения, обмена, замещения, разложения

Вариант 1.4 В

1. Под действием восстановителя может происходить превращение:

- 1) $\text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ 2) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$
3) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$ 4) $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$

2. Группой веществ, каждое из которых может подвергаться окислительно-восстановительному диспропорционированию, являются:

- 1) Na_2SO_3 , H_2O_2 , P 2) S, F_2 , HNO_3

3) NaH , Cl_2 , PbO_2 4) Cu , H_2O , SO_2

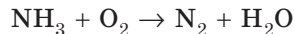
3. Сумма коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительной реакции, выражаемой схемой $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, равна:

1) 18 2) 24 3) 30 4) 42

4. Соль, при электролизе водного раствора которой на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород, — это:

1) NaCl 2) AgNO_3 3) CaF_2 4) CuSO_4

5. При окислении аммиака по схеме:



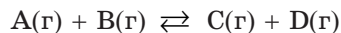
образовалось 2,24 л азота (н.у.) и выделилось 76 кДж теплоты. Тепловой эффект сгорания 1 моля аммиака равен:

1) 1520 кДж 2) 760 кДж 3) 380 кДж 4) 190 кДж

6. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0; второй — 4,0. Отношение скоростей этих реакций при 65°C равно:

1) 16; 2) 8; 3) 4 4) 2

7. Константа равновесия реакции



равна единице. Если смешать 3 моль вещества А и 5 моль вещества В, то к моменту наступления равновесия доля подвергшегося превращению вещества А составит:

1) 37,5% 2) 52,0% 3) 58,0% 4) 62,5%

8. Окислительно-восстановительными являются практически все реакции:

1) обмена 2) замещения
3) соединения 4) разложения

9. При условии полной диссоциации водородный показатель сантимолярного раствора гидроксида калия равен:

1) 2 2) 8 3) 10 4) 12

10. При увеличении давления в 4 раза в равновесной системе $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции в:
- 1) 16 раз 2) 8 раз 3) 4 раза 4) 2 раза

Тесты к разделу 2.1 «Важнейшие классы неорганических веществ: свойства и способы получения»

Вариант 2.1 А

1. Даны вещества: Na , H_2O , K_2O , CO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HBr , CuSO_4 . Среди них число веществ, с которыми при обычных условиях взаимодействует оксид бария, равно:
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
2. Даны оксиды: P_2O_5 , SiO_2 , CuO , Na_2O , NO , CrO_3 , BaO . Среди них число оксидов, образующих гидроксиды при непосредственном взаимодействии с водой, равно:
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
3. Число различных солей, которые могут быть получены при взаимодействии водного раствора гидроксида калия с оксидом фосфора (V), равно:
- 1) 1 2) 2 3) 3 4) 4
4. Группа веществ, каждое из которых взаимодействует как с водным раствором щелочи, так и с соляной кислотой, — это:
- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3$, FeO , CO_2 2) CaCO_3 , Zn , AgNO_3
3) BaSO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, P 4) Al , ZnO , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
5. Фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет в водных растворах всех веществ, входящих в группу:
- 1) Na_2CO_3 , BaO , NH_4OH 2) KOH , MgCl_2 , CaO
3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , P_2O_5 4) NH_4Cl , K_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
6. Лакмус окрашивается в красный цвет в водных растворах всех веществ, входящих в группу:
- 1) NH_4Cl , K_3PO_4 , HCl 2) AlBr_3 , H_2SO_4 , P_2O_5

- 3) SO_2 , MgCl_2 , KOH 4) NO_2 , NH_4OH , Na_2CO_3
7. Сульфат меди (II) реагирует в водном растворе с каждым из веществ, входящих в группу:
- 1) Na_2CO_3 , Fe , KCl 2) FeCl_3 , SrCl_2 , Ag
 3) BaCl_2 , Zn , KOH 4) Mg , Na_2O , $\text{Zn}(\text{OH})_2$
8. В растворе не может одновременно находиться следующая пара веществ:
- 1) Na_2CO_3 и CaCl_2 2) NaOH и K_2SO_4
 3) CaCl_2 и KNO_3 4) K_2CO_3 и Na_2SiO_3
9. Даны вещества: CH_3COONa , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, K_2SO_4 , K_2O , ZnCl_2 , P_2O_5 , Ca , NH_3 , Rb_3PO_4 , H_2S . Среди них число веществ, водные растворы которых имеют щелочной характер среды, равно:
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
10. Даны вещества: CH_3COOH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, HBr , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Na , BaO , SO_2 , Cl_2O , PH_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Среди них число веществ, водные растворы которых имеют кислый характер среды, равно:
- 1) 7 2) 6 3) 5 4) 4

Вариант 2.1 В

1. Набор веществ, водные растворы которых можно различить с помощью лакмуса:
- 1) MgCl_2 , K_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCl , ZnCl_2
 3) K_2CO_3 , RbOH , NaF 4) KClO_4 , Na_2SO_4 , KNO_3
2. В какой из следующих реакций диоксид кремния проявляет общие свойства кислотных оксидов?
- 1) $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
 2) $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 3) $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}(\text{p-p}) = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
 4) $\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$
3. И сульфид натрия, и сульфат бария можно получить путем проведения реакций следующего типа:
- 1) основной оксид + кислотный оксид
 2) кислотный оксид + основание
 3) металл + неметалл
 4) основной оксид + кислота

4. С каждым из веществ какого набора реагирует в водном растворе гидрокарбонат натрия?
- 1) KOH, H_2SO_4 , P_2O_5 2) SiO_2 , KCl, HBr
 - 3) NH_3 , $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ 4) Na_2SO_4 , Cu, BaO
5. Концентрация ионов водорода увеличивается в водных растворах веществ, расположенных в следующем порядке:
- 1) HCl, NH_4Cl , NaCl, NaCN, NaOH
 - 2) NaOH, NH_4Cl , NaCl, NaCN, HCl
 - 3) NaOH, NaCN, NaCl, NH_4Cl , HCl
 - 4) NaCl, NH_4Cl , NaCN, NaOH, HCl
6. Даны вещества: SO_3 , NH_3 , K_2SO_4 , BaO, Na_2CO_3 , NH_4Cl , $Sr(OH)_2$, H_3PO_4 , $MgSO_4$, $Mn(NO_3)_2$. Среди них число веществ, в водных растворах которых фенолфталеин остается бесцветным, равно:
- 1) 3 2) 4 3) 5 4) 6
7. При взаимодействии водных растворов карбоната натрия и хлорида алюминия одним из продуктов реакции является гидроксид алюминия. Составьте молекулярное уравнение этой реакции. Сумма коэффициентов в нем равна:
- 1) 18 2) 19 3) 20 4) 21
8. Смесь медных и цинковых опилок высыпали в стакан с избытком соляной кислоты. Сколько веществ (без учета воды) останется в стакане по завершении реакции?
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
9. Все три вещества — $AlCl_3$, CH_3COOH , KOH — реагируют в водном растворе с:
- 1) нитратом серебра (I) 2) бромоводородной кислотой
 - 3) карбонатом кальция 4) карбонатом аммония
10. Сокращенным ионным уравнением $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ выражается взаимодействие в водном растворе следующей пары веществ:
- 1) $BaCO_3$ и Na_2SO_4 2) $Ba_3(PO_4)_2$ и H_2SO_4
 - 3) $Ba(OH)_2$ и K_2SO_4 4) $Ba(OH)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$

Тесты к разделу 2.2 «Химия металлов и их важнейших соединений»

Вариант 2.2 А

- Самым распространенным элементом-металлом земной коры является:
1) Na 2) Ca 3) Fe 4) Al
- Металл, который может вытеснять медь из водного раствора CuSO_4 , — это:
1) Ca 2) Zn; 3) Hg 4) Ag
- Металл, который растворяется и в соляной кислоте, и в водном растворе гидроксида калия, — это:
1) Al 2) Fe 3) Mg 4) Cu
- Металл, который может быть получен при электролизе водного раствора его соли, — это:
1) Na 2) Ba 3) Cu 4) Ca
- С концентрированной серной кислотой не будут взаимодействовать при обычных условиях:
1) Fe, Al 2) Cu, Al 3) Mg, Zn 4) Cu, Ag
- Соль, присутствие которой в природной воде обуславливает ее временную жесткость, — это:
1) CaCl_2 2) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 3) Na_2CO_3 4) NaHCO_3
- В цепи превращений $\text{Fe} \xrightarrow{+X} \text{FeCl}_2 \xrightarrow{+Y} \text{FeCl}_3$ веществами X и Y могут быть соответственно:
1) Cl_2 , HCl 2) NaCl, Cl_2 3) HCl, KCl 4) HCl, Cl_2
- Восстанавливать металлы из их оксидов не способен:
1) оксид углерода (IV) 2) водород
3) оксид углерода (II) 4) аммиак
- Соединение Fe(II) играет роль восстановителя в реакции:
1) $\text{FeO} + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
4) $\text{FeSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{BaSO}_4$

10. Металл, образующий гидроксид, который нерастворим как в воде (при обычных условиях), так и в водном растворе щелочи,— это:

- 1) Be 2) Mg 3) Ca 4) Ba

Вариант 2.2 В

1. Среди следующих оксидов металлов: CrO_3 , K_2O , ZnO , BaO , Al_2O_3 , SnO_2 , MgO , Mn_2O_7 , Li_2O , FeO — число основных, кислотных и амфотерных оксидов равно соответственно:

- 1) 5, 3, 2 2) 4, 3, 3 3) 5, 2, 3 4) 4, 2, 4

2. Гидроксид меди (II) образуется при взаимодействии:

- 1) CuCl_2 и KOH 2) Cu и H_2O
3) CuSO_4 и Fe(OH)_2 4) CuO и H_2O

3. Продуктами восстановления перманганат-ионов в нейтральной, кислой и щелочной средах являются соответственно:

- 1) Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{2-} 2) MnO_2 , Mn^{2+} , MnO_4^{2-}
3) MnO_4^{2-} , MnO_2 , Mn^{2+} 4) Mn^{2+} , MnO_4^{2-} , MnO_2

4. Даны вещества: кальцинированная сода, гипс, красная кровяная соль, малахит, гашеная известь, доломит, поташ, глауберова соль. Среди них число соединений щелочных металлов равно:

- 1) 6 2) 5 3) 4 4) 3

5. В результате реакции между раскаленным железом и водяным паром образуется:

- 1) Fe(OH)_2 2) Fe(OH)_3 3) Fe_2O_3 4) Fe_3O_4

6. В какую группу входят соединения натрия, каждое из которых подвергается гидролизу?

- 1) Na_3PO_4 , Na_3N , Na_2O_2 2) Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2O
3) CH_3COONa , NaBr , NaOH 4) NaHCO_3 , NaNH , NaNO_3

7. При кипячении жесткой воды содержащиеся в ней гидрокарбонаты кальция и магния располагаются с образованием:

- 1) Ca(OH)_2 и Mg(OH)_2 2) CaCO_3 и MgCO_3
3) Ca(OH)_2 и MgCO_3 4) CaCO_3 и Mg(OH)_2

8. Наиболее активные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту до:
- 1) водорода 2) сероводорода
 - 3) свободной серы 4) сернистого газа
9. Наименьшее число электронов на внешнем электронном слое имеет атом:
- 1) германия 2) марганца
 - 3) хрома 4) алюминия
10. Среди реакций получения гидроксида натрия лишь под действием электрического тока происходит реакция:
- 1) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$
 - 2) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$
 - 3) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH}$
 - 4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{BaSO}_4$

Тесты к разделу 2.3 «Химия неметаллов и их важнейших соединений»

Вариант 2.3 А

1. Вода играет роль восстановителя в реакции:
- 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
 - 2) $\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = \text{OF}_2 + 2\text{HF}$
 - 3) $\text{H}_2\text{O} + \text{Si} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$
 - 4) $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
2. Пероксид водорода проявляет восстановительные свойства в реакции:
- 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - 3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - 4) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AuCl}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2 + \text{HCl}$
3. Число летучих водородных соединений неметаллов третьего периода ПСЭ, водные растворы которых проявляют кислотные свойства, равно:
- 1) 4 2) 3 3) 2 4) 1

4. Наиболее сильной кислотой является:
 1) HClO_4 2) HClO_3 3) HClO_2 4) HClO
5. Какая из приведенных реакций протекает в водном растворе?
 1) $\text{KBr} + \text{I}_2 \rightarrow$ 2) $\text{KI} + \text{Br}_2 \rightarrow$
 3) $\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow$ 4) $\text{KCl} + \text{I}_2 \rightarrow$
6. Оба вещества — водород и хлор — взаимодействуют с:
 1) водой 2) кальцием
 3) аммиаком 4) гидроксидом кальция
7. Продуктом окисления аммиака при его сгорании на воздухе является
 1) N_2O 2) NO 3) NO_2 4) N_2
8. Общее число атомов в формульной единице двойного суперфосфата равно:
 1) 7 2) 11 3) 15 4) 19
9. Среди взаимодействий:
 1) $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow$ 2) $\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ 3) $\text{S} + \text{Fe} \rightarrow$
 4) $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow$ 5) $\text{S} + \text{P} \rightarrow$ 6) $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
 7) $\text{S} + \text{C} \rightarrow$ 8) $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow$ 9) $\text{S} + \text{Al} \rightarrow$
 число реакций, в которых сера проявляет окислительные свойства, равно:
 1) 4 2) 5 3) 6 4) 7
10. Число газообразных при обычных условиях простых веществ-неметаллов, молекулы которых состоят из двух атомов, равно:
 1) 5 2) 6 3) 7 4) 8

Вариант 2.3 В

1. Окислительно-восстановительной гомогенной реакцией является:
 1) синтез аммиака из азота и водорода
 2) синтез хлорида аммония из аммиака и хлороводорода
 3) синтез сероводорода из ромбической серы и водорода
 4) процесс гашения жженой извести

2. Окислительно-восстановительной реакцией является термическое разложение:
 - 1) гидрокарбоната кальция
 - 2) кремниевой кислоты
 - 3) перманганата калия
 - 4) гидроксида меди (II)
3. Водные растворы серной и азотной кислот можно различить с помощью:
 - 1) Na_2CO_3
 - 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 - 3) MgO
 - 4) Cu
4. Даны вещества: Ca , Cu , FeO , BaO , CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , KH , NH_3 , Na_3N , KNO_3 , NaHCO_3 , CuCl_2 . Среди них число веществ, с которыми вода вступает в химическое взаимодействие при обычных условиях, равно:
 - 1) 7
 - 2) 8
 - 3) 9
 - 4) 10
5. Даны вещества: CaCO_3 , Au , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Si , SiO_2 , Ag , CuO , Al , S , C . Среди них число веществ, с которыми при обычных условиях взаимодействует концентрированная азотная кислота, равно:
 - 1) 4
 - 2) 5
 - 3) 6
 - 4) 7
6. В какой группе все вещества взаимодействуют с соляной кислотой?
 - 1) CaCO_3 , MnO_2 , CuO
 - 2) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , AgNO_3
 - 3) KMnO_4 , CaBr_2 , Al
 - 4) NaSiO_3 , Ag , NH_3
7. Соль, при термическом разложении которой образуются два простых вещества, — это:
 - 1) нитрат калия
 - 2) нитрат аммония
 - 3) нитрат меди (II)
 - 4) нитрат серебра (I)
8. При определенных условиях и углекислый газ, и кремнезем могут взаимодействовать с любым веществом из следующего набора:
 - 1) H_2O , KOH , CaO
 - 2) Na_2CO_3 , Mg , C
 - 3) HCl , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 4) Na_2SiO_3 , NaOH , O_2
9. Проанализируйте следующие утверждения: а) молекула CO_2 неполярна; б) углекислый газ в полтора раза легче воздуха; в) CO_2 образуется при термическом разложении карбонатов щелочных металлов; г) водный

раствор CO_2 не изменяет окраску фенолфталеина; д) CO_2 выделяется в процессе фотосинтеза; е) CO_2 проявляет слабые окислительные свойства. Среди этих утверждений верными являются:

1) б, в, е; 2) в, г, д; 3) а, г, е; 4) а, д, е.

10. Реакцией диспропорционирования фосфора является:

1) $\text{P} + \text{Mg} \rightarrow$ 2) $\text{P} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
3) $\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow$ 4) $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

Тесты к разделу 3.1 «Основные теоретические положения органической химии»

Вариант 3.1 А

1. Разветвленное и циклическое строение углерод-углеродной цепи возможны для углеводорода состава:

1) C_3H_8 2) C_4H_8 3) C_4H_{10} 4) C_5H_{12}

2. Соединение $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH—CH}_3$ является:



1) предельным ациклическим
2) предельным алициклическим
3) непредельным алициклическим
4) непредельным ациклическим

3. Суммарное число атомов водорода в молекулах ближайших гомологов пропена C_3H_6 равно:

1) 8 2) 10 3) 12 4) 14

4. Явление изомерии возможно для вещества, состав которого выражается формулой:

1) C_3H_6 2) C_3H_8 3) C_2H_4 4) C_2H_6

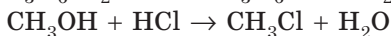
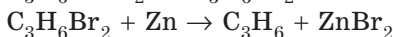
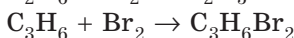
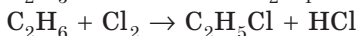
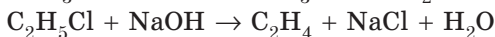
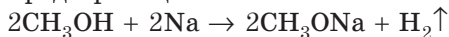
5. Число изомеров, имеющих состав C_6H_{14} равно:

1) 3 2) 4 3) 5 4) 6

6. Число σ -связей, образуемых sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизованными атомами углерода, равно соответственно:

1) 1, 2, 3 2) 2, 3, 4 3) 3, 2, 1 4) 4, 3, 2

7. Среди реакций:



число реакций замещения и отщепления равно соответственно:

- 1) 1, 2 2) 2, 2 3) 2, 3 4) 3, 2

8. В соединении $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ | \qquad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ число первич-

ных, вторичных, третичных атомов углерода равно соответственно:

- 1) 5, 1, 1 2) 4, 0, 2 3) 4, 1, 1 4) 5, 1, 2

9. Число π -связей в ациклическом углеводороде состава C_5H_6 равно:

- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5

10. Гидроксильная группа отсутствует в молекулах:

- 1) спиртов 2) фенолов
3) альдегидов 4) карбоновых кислот

Вариант 3.1 В

1. Изомеры состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ относятся к классам:

- 1) альдегидов и кетонов
2) карбоновых кислот и сложных эфиров
3) спиртов и простых эфиров
4) спиртов и альдегидов

2. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации в молекуле:

- 1) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 2) C_4H_{10} 3) C_2H_2 4) CH_3OH

3. Число структурных изомеров состава $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ равно:

- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5

4. Наибольший положительный заряд существует на атоме углерода карбоксильной группы в молекуле:
 1) CH_3COOH 2) CCl_3COOH 3) CBr_3COOH 4) CF_3COOH
5. Для какого из следующих веществ возможна *цис*-, *транс*-изомерия?
 1) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 2) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
 3) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
6. Даны соединения: C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{12} , C_6H_6 , C_7H_{14} . Сколько из них являются гомологами по отношению друг к другу?
 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
7. Соединения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ являются по отношению друг к другу:
 1) гомологами
 2) межклассовыми изомерами
 3) структурными изомерами
 4) пространственными изомерами
8. В реакции полимеризации не может вступать:
 1) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
 3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
9. Общее число π -связей в молекулах изомеров, состав которых выражается формулой C_3H_4 , равно:
 1) 4 2) 5 3) 6 4) 7
10. Массовая доля углерода одинакова во всех членах гомологического ряда углеводородов, имеющих общую формулу:
 1) C_nH_{2n} 2) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 3) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 4) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Тесты к разделу 3.2 «Углеводороды»

Вариант 3.2 А

1. Изомерами не являются:
 1) бутен-1 и метилциклопропан
 2) циклопентан и 2-метилбутан
 3) пентадиен-1,2 и пентин-1;
 4) пентан и диметилпропан.

2. В виде *цис*- и *транс*-изомеров существует:
- 1) диметилацетилен 2) бутен-1
 - 3) 2,3-диметилбутен-2 4) бутен-2
3. Реакции, обусловленные наличием в алкенах π -связи, относятся к типу реакций:
- 1) присоединения 2) отщепления
 - 3) замещения 4) разложения
4. Характерным типом химических реакций для веществ, имеющих общую формулу C_nH_{2n+2} , является:
- 1) гидратация 2) гидрирование
 - 3) галогенирование 4) гидрагалогенирование
5. Дана цепь превращений:
- $$CH_3Cl \xrightarrow{①} C_2H_6 \xrightarrow{②} C_2H_5Cl \xrightarrow{③} C_2H_4 \xrightarrow{④} C_2H_4Br_2.$$
- Какое из этих превращений может быть осуществлено с помощью реакции Вюрца?
- 1) 1 2) 3) 3 4) 4
6. Общее число атомов водорода в молекулах третьих членов гомологических рядов алканов, алкенов и алкадиенов равно:
- 1) 18 2) 20 3) 22 4) 24
7. На полное гидрирование смеси 1 моль пентена и 2 моль пентина необходимо затратить число молей водорода, равное:
- 1) 3 2) 4 3) 5 4) 6
8. Даны вещества: бензол, стирол, пропан, пропин, этилбензол, толуол. Среди них число веществ, обесцвечивающих бромную воду, равно:
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5
9. Углеводород, который образуется при сплавлении пропионата натрия с гидроксидом натрия, — это:
- 1) пропан 2) пропен
 - 3) этан 4) этен
10. Два реагента, которые могут участвовать в реакциях присоединения как к этилену, так и к бензолу, — это:
- 1) H_2O и Cl_2 2) H_2 и Cl_2
 - 3) Cl_2 и HBr 4) H_2O и HCl

Вариант 3.2 В

1. Число атомов углерода в молекуле простейшего алкина с разветвленной цепью равно:
1) 4 2) 5 3) 6 4) 7
2. Общее число углеводов, содержащих в молекуле 10 атомов водорода и относящихся к гомологическим рядам метана и бензола, равно:
1) 4 2) 5; 3) 6 4) 7
3. Даны углеводородные радикалы: амил, бензил, винил, фенил. Число атомов углерода в этих радикалах равно соответственно:
1) 4, 5, 6, 7 2) 5, 6, 3, 7 3) 4, 7, 3, 6 4) 5, 7, 2, 6
4. Минимальное число реакций, которые необходимо осуществить для превращения карбида кальция в циклогексан без использования других углеродсодержащих веществ равно:
1) 3 2) 4 3) 5 4) 6
5. Для получения в одну стадию циклобутана в качестве исходного вещества можно использовать:
1) 1,1-дихлорбутан 2) 1,3-дихлорбутан
3) 1,4-дихлорбутан 4) 2,3-дихлорбутан
6. Минимальное число реагентов, необходимых для осуществления цепи превращений: *ацетат натрия* → *метан* → *ацетилен* → *бензол* → *толуол*, равно (катализаторы не учитывать):
1) 1 2) 2 3) 3 4) 4
7. В результате взаимодействия алкенов с нейтральным раствором перманганата калия образуются:
1) алканолаы 2) карбоновые кислоты
3) кетоны 4) гликоли
8. Верным является утверждение:
1) толуол вступает в реакцию гидратации
2) толуол вступает в реакции замещения легче, чем бензол
3) бензол вступает в реакции окисления легче, чем толуол
4) толуол не вступает в реакции гидрирования

9. С помощью бромной воды нельзя различить:
- 1) гексен и бензол 2) пропин и пропан
 - 3) циклогексан и бензол 4) пропан и пропиен
10. Какое вещество образуется при димеризации ацетилена?
- 1) винилацетилен 2) бутадиен-1,3
 - 3) этилацетилен 4) бутилен-1

Тесты к разделу 3.3 «Кислородсодержащие органические соединения»

Вариант 3.3 А

1. Предельным первичным спиртом является:
 - 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 2) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$
 - 3) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 4) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$
2. Этанол не образуется в результате реакции:
 - 1) $\text{HCOOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{T}}$ 2) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}, \text{T}}$
 - 3) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+, \text{T}}$ 4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}, \text{T}}$
3. Какое вещество можно использовать для того, чтобы отличить этанол от глицерина?
 - 1) вода 2) гидроксид натрия
 - 3) гидроксид меди (II) 4) натрий
4. С раствором гидроксида натрия реагирует каждое из следующих пар веществ:
 - 1) уксусная кислота и фенол
 - 2) ацетальдегид и бензол
 - 3) фенол и этанол
 - 4) формальдегид и толуол
5. Ненасыщенной жирной кислотой является:
 - 1) пальмитиновая 2) масляная
 - 3) олеиновая 4) стеариновая
6. Какой реагент необходим для превращения жидких жиров в твердые?
 - 1) раствор NaOH 2) водород
 - 3) раствор KOH 4) кислород

7. Как называется жир, в молекуле которого содержится три остатка кислоты $C_{15}H_{31}COOH$?
- 1) триолеин 2) тристеарин
 - 3) трилинолеин 4) трипальмитин
8. В ациклической форме глюкозы имеются функциональные группы:
- 1) $-CH=O$ и $-COOH$ 2) $-OH$ и $-COOH$
 - 3) $-CH=O$ и $-COO-$ 4) $-OH$ и $-CH=O$
9. При нагревании со свежееосажденным $Cu(OH)_2$ осадок красного цвета образует раствор:
- 1) глюкозы 2) сахарозы
 - 3) глицерина 4) этиленгликоля
10. В результате гидролиза сахарозы образуются:
- 1) α -фруктоза и β -глюкоза
 - 2) α -фруктоза и α -глюкоза
 - 3) β -фруктоза и α -глюкоза
 - 4) β -фруктоза и β -глюкоза

Вариант 3.3 В

1. Соединение состава $C_4H_{10}O$, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих веществ, можно получить соединение состава $C_4H_8O_2$, — это:
- 1) бутанол-1 2) метоксипропан
 - 3) бутанол-2 4) этоксиэтан
2. Среди следующих веществ наиболее выраженные кислотные свойства проявляет:
- 1) глицерин 2) фенол
 - 3) 2,4,6-тринитрофенол 4) этанол
3. Выберите пару соединений, каждое из которых можно использовать для получения в одну стадию одного и того же спирта:
- 1) $CH_3CH=CH_2$ и C_2H_5CHO
 - 2) $(CH_3)_3CCl$ и $(CH_3)_2C=CH_2$;
 - 3) $CH_3CH_2CH_2Cl$ и CH_3COCH_3
 - 4) CH_3COOCH_3 и $C_6H_{12}O_6$

4. В результате реакции этерификации между муравьиной кислотой и 3-метилбутанолом-1 образуется:
- 1) амилацетат
 - 2) изоамилацетат
 - 3) амилформиат
 - 4) изоамилформиат
5. Среди веществ: *n*-ксилол, *o*-крезол, фенилметанол, гидрохинон, 1-фенилэтанол, кумол, 1,4-дигидроксibenзол, 3-метилфенол, 2-гидрокситолуол — число различных фенолов равно:
- 1) 2
 - 2) 3;
 - 3) 4
 - 4) 5
6. В результате нейтрализации уксусной кислоты и щелочного гидролиза сложного эфира состава $C_5H_{10}O_2$ образуются одинаковые натриевые соли. Число атомов водорода в спиртовом радикале сложного эфира равно:
- 1) 7
 - 2) 6
 - 3) 5;
 - 4) 4
7. Максимальное число молекул брома, которое может присоединить одна молекула жира диолеолинолена, равно:
- 1) 2
 - 2) 3
 - 3) 4
 - 4) 5
8. Из продуктов спиртового и молочнокислого брожения глюкозы в результате реакции этерификации можно получить сложный эфир, молекула которого содержит:
- 1) 6 атомов С и 2 атома О
 - 2) 6 атомов С и 3 атома О
 - 3) 5 атомов С и 2 атома О
 - 4) 5 атомов С и 3 атома О
9. Невосстанавливающим дисахаридом является:
- 1) целлобиоза
 - 2) сахароза
 - 3) лактоза
 - 4) мальтоза
10. При спиртовом брожении глюкозы выделилось 4,48 л углекислого газа (н.у.). Масса глюкозы, подвергшейся брожению, равна:
- 1) 9 г
 - 2) 18 г
 - 3) 36 г
 - 4) 90 г

Тесты к разделу 3.4 «Азотсодержащие органические соединения»

Вариант 3.4 А

- Общее число изомерных аминов состава $C_4H_{11}N$ равно:
1) 5 2) 6 3) 7 4) 8
- Продуктами горения этиламина являются углекислый газ, вода и:
1) N_2 2) NO ; 3) N_2O 4) NO_2
- Реакция получения анилина из нитробензола была открыта:
1) А.М. Бутлеровым 2) Н.Н. Зининым
3) М.Г. Кучеровым 4) М.И. Коноваловым
- При взаимодействии 2-хлорпропановой кислоты с аммиаком при определенных условиях образуется аминокислота:
1) глицин 2) валин
3) лизин 4) аланин
- α -Аминопропионовая кислота не реагирует с:
1) раствором $NaOH$ 2) глицином
3) раствором $NaCl$ 4) раствором HCl
- В какой цвет окрашивается белок при действии концентрированной азотной кислоты?
1) синий 2) желтый
3) красный 4) зеленый
- Шестичленным гетероциклом с одним гетероатомом является:
1) пиридин 2) имидазол
3) пиррол 4) пиримидин
- Пуриновыми основаниями являются:
1) гуанин и тимин 2) тимин и цитозин
3) аденин и урацил 4) аденин и гуанин
- Среди продуктов полного гидролиза ДНК нельзя обнаружить:
1) урацил 2) фосфорную кислоту
3) цитозин 4) дезоксирибозу

10. Комплементарной парой азотистых оснований в молекулах ДНК является:

1) аденин-гуанин	2) гуанин-цитозин
3) аденин-цитозин	4) гуанин-тимин

Вариант 3.4 В

1. Наиболее выраженными основными свойствами обладает:

1) аммиак	2) метиламин
3) диметиламин	4) фениламин

2. Коэффициент перед формулой кислорода в уравнении реакции полного сгорания изобутиламина равен:

1) 9	2) 18	3) 27	4) 32

3. Число изомерных аминокислот, имеющих состав $C_4H_9O_2N$, равно:

1) 6	2) 5	3) 4	4) 3

4. Даны три аминокислоты. Максимальное число трипептидов, содержащих по одному остатку каждой из этих аминокислот, равно:

1) 7	2) 6	3) 5	4) 4

5. Функциональные группы $-COOH$, $-NH_2$, $-SH$ содержит аминокислота:

1) аланин	2) тирозин	3) серин	4) цистеин

6. Основными, слабокислотными и амфотерными свойствами обладают соответственно:

- | |
|---------------------------------|
| 1) пиридин, имидазол, пиримидин |
| 2) пиррол, пиримидин, пиридин |
| 3) пиримидин, пиррол, имидазол |
| 4) имидазол, пиридин, пиррол |

7. Нуклеозид, не входящий в состав рибонуклеиновых кислот (РНК), — это:

1) тимидин	2) уридин
3) цитидин	4) аденозин

8. Нуклеиновым азотистым основанием, не содержащим в своем составе атомов кислорода, является:

1) гуанин	2) аденин
3) цитозин	4) тимин

9. Суммарное число водородных связей между остатками четырех различных азотистых оснований в двойной спирали ДНК равно:
- 1) 5 2) 4 3) 3 4) 2
10. Число атомов кислорода в молекуле аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) равно:
- 1) 10 2) 11 3) 12 4) 13

Ответы к тестам

Зада- ние Ва- риант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.1 A	3	2	4	1	4	3	2	1	3	4
1.1 B	3	4	1	2	3	1	2	4	3	1
1.2 A	3	1	4	2	4	3	1	2	4	3
1.2 B	4	2	3	2	4	1	3	2	3	1
1.3 A	2	1	4	3	3	2	4	1	3	1
1.3 B	1	3	2	3	4	2	3	1	4	3
1.4 A	3	4	1	2	3	4	3	1	3	2
1.4 B	2	1	4	3	3	1	4	2	4	1
2.1 A	2	3	3	4	1	2	3	1	4	2
2.1 B	1	2	4	1	3	4	2	2	4	3
2.2 A	4	2	1	3	1	2	4	1	3	2
2.2 B	3	1	2	3	4	1	4	2	3	2
2.3 A	2	4	3	1	2	2	4	3	2	1
2.3 B	1	3	4	2	3	1	4	2	3	2
3.1 A	2	4	3	1	3	2	4	1	2	3
3.1 B	3	1	2	4	1	2	3	4	2	1
3.2 A	2	4	1	3	1	4	3	1	3	2
3.2 B	2	3	4	1	3	2	4	2	3	1
3.3 A	4	2	3	1	3	2	4	4	1	3
3.3 B	1	3	2	4	2	1	3	4	2	2
3.4 A	4	1	2	4	3	2	1	4	1	2
3.4 B	3	3	2	2	4	3	1	2	1	4

Ответы к задачам

- с. 136 **1** (12 г); **2** (10 раз); **3** (900 г); **4** ($30,1 \cdot 10^{23}$); **5** (в);
6 ($\approx 13,9$ моль)
- с. 142 **1** (1:16:2); **2** (б); **3** (17); **4** (в); **5** (1824 л);
6 ($\approx 15 \cdot 10^{23}$); **7** ($\approx 106,7$ л)
- с. 149 **1** (SO_2); **2** (310; Ca); **3** (5, 40 и 6 г); **4** (3% песка);
5 ($\approx 5,8 \cdot 10^{-4}$ г)
- с. 154 **1** (CH_3O , $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$); **2** ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$); **3** ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$);
4 (SeO_2); **5** (Fe_2O_3)
- с. 159 **1** (8,17 г); **2** (11,2 л); **3** (0,375 моль); **4** (92,9%);
5 (221,3 кг); **6** (2,24 л)
- с. 173 **1** ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); **3** (по 150 г); **4** (8%); **5** (0,25
моль/л; 9 г); **6** (2:1); **7** (23,3 г)
- с. 177 **1** (1,04 моль); **2** (75%); **3** (≈ 1 моль/л, 39 г/л)
- с. 201 **4** (32 г); **5** (6,72 л)
- с. 208 **1** (297 кДж/моль); **2** (616 кДж/моль); **3** (37,2 кДж);
4 (72 г); **5** (149,75 кДж)
- с. 221 **1** (б); **2** (в); **3** (г); **4** (г); **5** (б); **6** (30)
- с. 230 **1** (4); **2** (9); **3** (16); **4** (62,5); **5** (3)
- с. 252 **3** (CuO)
- с. 259 **5** (54,4% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и 45,6% H_3PO_4 ; 62 г
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)
- с. 267/268 **1** (б); **4** (0,89 моль KHSO_4 ; среда кислая);
5 (21,2 г); **6** (208 г; 46,3% Fe и 53,7% Zn);
7 (392 г)
- с. 272 **3** (200 мл)
- с. 279/280 **4** (39,0% Na_2S ; 28,4% Na_2SO_4 ; 32,6% NaCl);
5 (1,74 г $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- с. 314 **3** ($1,8 \text{ г/см}^3$); **4** (11,2%); **5** (96 г)
- с. 320 **4** (12,8 г); **5** (160 г Fe_2O_3); **6** (598 г; 42,3 л H_2S)
- с. 259 **5** (54,4% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и 45,6% H_3PO_4 ; 62 г
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)
- с. 339 **3** (75%); **4** (6,72 л O_2 ; 85,1 мл раствора NaOH)
- с. 363 **2** (9 г); **4** (2,5 моль/л); **5** (увеличится на 0,5 г);
6 ($\approx 5\%$)

- с. 375 **6** (55,88 г); **7** (34,5 г, в т. ч. 17,9 г KCl и 16,6 г KClO₃)
- с. 381 **1** (11, 2 л); **2** (25% O₃ и 75% O₂); **3** (5 моль I₂; 112 л); **4** (45 г H₂O); **7** (300 г)
- с. 393/394 **3** (2,08 г NaHSO₃); **4** (CuS); **5** (2,24 л H₂S); **6** (20,8 г NaHSO₃; 0,08 М раствор KMnO₄)
- с. 406 **4** (4% KNO₃; 3,4% KNO₂); **5** (AgNO₃ и KNO₃); **6** (Cu(NO₃)₂; 25%; 6,74%)
- с. 417/418 **1** (NaH₂PO₄; 51,95%); **2** (36,16%); **5** (81,67% H₃PO₄); **6** (7143 кг фосфорита; 1580,64 кг H₃PO₄); **7** (19,6 кг); **8** (24 г)
- с. 430 **2** (1,2 г C; 2,24 л CO₂; 4,48 л SO₂); **3** (48,6 кг извести; 28,7 кг кокса); **7** (89,3%); **8** (11,9 л); **9** (19%)
- с. 438/439 **4** (Na₂O·CaO·6SiO₂); **5** (41,2% Si; 29,4% C; 29,4% CaCO₃); **6** (600 г)
- с. 458 **8** (2,5 г C₇H₁₆)
- с. 490/491 **5** (33,3%); **9** (C₃H₈)
- с. 501 **8** (20 л); **9** (C₄H₈)
- с. 511 **8** (75% C₃H₆ и 25% C₂H₂)
- с. 544 **4** (C₅H₁₁OH); **5** (42% C₂H₅OH и 58% CH₃OH)
- с. 552 **2** (C₈H₁₀; 4 изомера)
- с. 561 **5** (CH₃CHO)
- с. 576/577 **3** (153 г (CH₃CO)₂O и 17 г H₂O); **4** (1,2 г); **5** (C₂H₄(COOH)₂); **6** (66,2%); **7** (43,5% C₆H₅OH и 56,5% C₆H₅COOH)
- с. 583 **3** (29,6% HCOOC₂H₅; 70,4% CH₃COOC₂H₅); **4** (0,2 моль пропилбензоата); **5** (880 г/моль)
- с. 618/619 **4** (31 г/моль); **5** (5,6 л); **6** (2,47 л); **7** (66%); **8** (75%); **9** (8,14%); **10** (210,6 г NaCl)
- с. 627/628 **5** (70,3 г); **6** (глицил-глицин); **7** (аланил-аланин); **8** (фенилаланил-фенилаланин)

Содержание

Предисловие	3

Часть 1. ОБЩАЯ ХИМИЯ

1.1. Строение вещества	6
1.1.1. Что изучает химия	6
1.1.2. Атомы и химические элементы	11
1.1.3. Общие сведения о строении атома	15
1.1.4. Строение электронной оболочки атома	19
1.1.5. Электронное строение атомов элементов первых четырех периодов	28
1.1.6. Периодичность изменения свойств элементов при увеличении зарядов ядер их атомов	34
1.1.7. Металлические и неметаллические свойства химических элементов	38
1.1.8. Химическая связь и строение вещества. Ковалентная связь	42
1.1.9. Валентность элементов в ковалентных соединениях	52
1.1.10. Геометрическая форма молекул ковалентных соединений	57
1.1.11. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Понятие о комплексных соединениях	62
1.1.12. Ионная связь. Строение ионных соединений	66

1.1.13. Металлическая связь. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. Типы кристаллических решеток	69
1.1.14. Степени окисления элементов в химических соединениях	74
1.1.15. Поведение веществ с различными видами химической связи в водных растворах	78
1.1.16. Типы сред водных растворов электролитов	84
<i>Материал для повторения раздела 1.1</i>	<i>86</i>
1.2. Классификация неорганических веществ	91
1.2.1. Простые и сложные вещества	91
1.2.2. Оксиды и гидроксиды	96
1.2.3. Основания и кислоты. Кислотно-основные взаимодействия. Ионные уравнения обменных реакций	103
1.2.4. Соли, их классификация и номенклатура. Обменные реакции с участием солей	116
<i>Материал для повторения раздела 1.2</i>	<i>128</i>
1.3. Важнейшие количественные расчеты в химии	130
1.3.1. Относительные молекулярные массы. Моль. Молярные массы веществ	130
1.3.2. Расчеты, связанные с понятиями «молярный объем газа» и «относительная плотность газа»	137
1.3.3. Расчеты, связанные с понятиями «массовая доля» и «объемная доля»	142
1.3.4. Расчеты, связанные с выводом простейших и молекулярных формул веществ	149

1.3.5. Расчеты по химическим уравнениям	155
1.3.6. Общая характеристика растворов. Расчеты, связанные с количественным составом растворов	160
1.3.7. Расчеты, связанные с понятием «степень электролитической диссоциации»	174
<i>Материал для повторения раздела 1.3</i>	<i>177</i>
1.4. Типы химических реакций и закономерности их протекания	180
1.4.1. Окислительно-восстановительные реакции	180
1.4.2. Электрохимический ряд напряжений металлов	189
1.4.3. Электролиз водных растворов и расплавов электролитов	192
1.4.4. Тепловые эффекты химических реакций	201
1.4.5. Скорость химических реакций	209
1.4.6. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие	222
1.4.7. Равновесия в водных растворах электролитов	231
1.4.8. Классификация химических реакций по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции	240
<i>Материал для повторения раздела 1.4</i>	<i>243</i>

Часть 2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. Важнейшие классы неорганических веществ: свойства и способы получения	247
2.1.1. Оксиды (солеобразующие)	247
2.1.2. Основания	252
2.1.3. Кислоты	259
2.1.4. Амфотерные гидроксиды	268

2.1.5. Соли	272
2.1.6. Реакции гидролиза солей	280
<i>Материал для повторения раздела 2.1</i>	<i>291</i>
2.2. Химия металлов	
и их важнейших соединений	294
2.2.1. Общие физические свойства металлов	295
2.2.2. Металлы главной подгруппы I группы (щелочные металлы)	296
2.2.3. Металлы главной подгруппы II группы (щелочноземельные металлы и магний)	304
2.2.4. Алюминий и его важнейшие соединения	314
2.2.5. Железо и его соединения. Коррозия металлов	320
2.2.6. Хром и его соединения	336
2.2.7. Важнейшие соединения марганца и меди	340
<i>Материал для повторения раздела 2.2</i>	<i>345</i>
2.3. Химия неметаллов и их важнейших соединений	348
2.3.1. Общая характеристика неметаллов	348
2.3.2. Водород. Вода. Пероксид водорода	352
2.3.3. Галогены и их важнейшие соединения	364
2.3.4. Кислород и озон: физико-химические свойства и способы получения	375
2.3.5. Сера и ее важнейшие соединения	381
2.3.6. Азот и его важнейшие соединения	394
2.3.7. Фосфор и его важнейшие соединения	406
2.3.8. Углерод и его важнейшие неорганические соединения	418
2.3.9. Кремний и его важнейшие соединения	430
<i>Материал для повторения раздела 2.3</i>	<i>439</i>

Часть 3. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3.1. Основные теоретические положения органической химии	445
3.1.1. Важнейшие понятия органической химии	445
3.1.2. Классификация органических веществ. Гомологические ряды соединений	458
3.1.3. Типы изомерии органических соединений	464
3.1.4. Типы реакций в органической химии	469
<i>Материал для повторения раздела 3.1</i>	<i>477</i>
3.2. Углеводороды	482
3.2.1. Классификация углеводородов	482
3.2.2. Алканы (парафины)	483
3.2.3. Циклоалканы (циклопарафины)	491
3.2.4. Алкены (олефины, этиленовые УВ) ...	494
3.2.5. Алкадиены	501
3.2.6. Алкины (ацетиленовые УВ)	505
3.2.7. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи	512
<i>Материал для повторения раздела 3.2</i>	<i>526</i>
3.3. Кислородсодержащие органические соединения	531
3.3.1. Спирты (алкоголи)	531
3.3.2. Фенолы	544
3.3.3. Альдегиды	553
3.3.4. Карбоновые кислоты	562
3.3.5. Сложные эфиры. Жиры (триглицериды)	577
3.3.6. Углеводы	584
<i>Материал для повторения раздела 3.3</i>	<i>604</i>
3.4. Азотсодержащие органические соединения	612

3.4.1. Амины	612
3.4.2. Аминокислоты	619
3.4.3. Белки (протеины)	628
3.4.4. Гетероциклические соединения	637
3.4.5. Нуклеиновые кислоты	645
<i>Материал для повторения раздела 3.4</i>	657
Тесты для проверки знаний	662
Тесты к разделу 1.1 «Строение вещества»	662
Тесты к разделу 1.2 «Классификация неорганических веществ»	664
Тесты к разделу 1.3 «Важнейшие количественные расчеты в химии»	667
Тесты к разделу 1.4 «Типы химических реакций и закономерности их протекания»	669
Тесты к разделу 2.1 «Важнейшие классы неорганических веществ: свойства и способы получения»	672
Тесты к разделу 2.2 «Химия металлов и их важнейших соединений»	675
Тесты к разделу 2.3 «Химия неметаллов и их важнейших соединений»	677
Тесты к разделу 3.1 «Основные теоретические положения органической химии»	680
Тесты к разделу 3.2 «Углеводороды»	682
Тесты к разделу 3.3 «Кислородсодержащие органические соединения»	685
Тесты к разделу 3.4 «Азотсодержащие органические соединения»	688
Ответы к тестам	691
Ответы к задачам	692

Издание учебное

Егоров Александр Сергеевич

Х И М И Я

Современный курс для подготовки к ЕГЭ

Ответственный редактор *С. Осташов*
Технический редактор *Л. Багрянцева*

Подписано в печать 25.06.2013.
Формат 84×108/32. Бум. тип № 2.
Гарнитура School. Печать офсетная. Усл. п. л. 36,96.
Тираж 2500 экз. Зак. №

ООО «Феникс»
344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80
Сайт издательства: www.phoenixrostov.ru
Интернет-магазин: www.phoenixbooks.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга»
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам