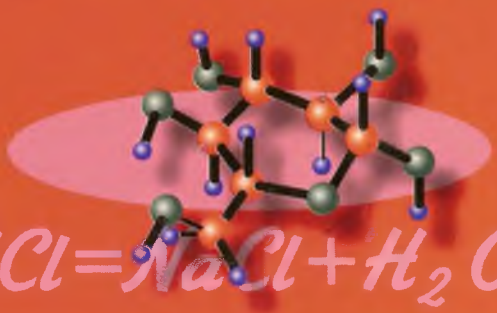
АБИТУРИЕНТ

РЕПЕТИТОР ПО ХИМИИ

под редакцией А.С. Егорова

- Теоретические основы
- Типовые задания с эталонами решений
- Задания для самоконтроля



$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

РЕПЕТИТОР ПО ХИМИИ

Под редакцией *А.С. Егорова*

Издание 29-е

- ❒ Теоретические основы
- ❒ Типовые задания с эталонами решений
- ❒ Задания для самоконтроля

РОСТОВ-на-ДОНУ
ФЕНИКС
2010

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729
КТК 444
Р41

Авторы:
А. С. Егоров, К. П. Шацкая, Н. М. Иванченко, В. Д. Дионисьев, В. К. Ермакова, Л. В. Котельницкая, И. Е. Слабченко, Р. В. Шевченко, К. Д. Шлюкер
Рецензенты:
зав. кафедрой физической химии Южного Федерального университета, доктор химических наук, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РФ, профессор *В.А. Коган*;
доцент кафедры биохимии № 1 РостГМУ *Н. С. Ломаковский*;
старший преподаватель кафедры биохимии №2 РостГМУ *Л. Н. Иванова*

Р41 Репетитор по химии / под ред. А.С. Егорова. — Изд. 29-е. — Ростов н/Д : Феникс, 2010. — 762, [1] с. : ил. — (Абитуриент).

ISBN 978-5-222-17153-0

Пособие содержит подробное изложение основ общей, неорганической и органической химии в объеме, соответствующем программам углубленного изучения химии в средней школе и программам для поступающих в вузы. В пособии представлены все типы расчетных задач с решениями и типовые упражнения с эталонами ответов. К каждой изучаемой теме предлагается разнообразный дидактический материал для контроля (вопросы, упражнения, задачи разной степени сложности, тесты с выбором ответа).

Рекомендуется учащимся школ, гимназий и лицеев, слушателям факультетов довузовской подготовки, готовящимся к сдаче выпускного экзамена (в частности, в форме ЕГЭ) или конкурсного экзамена по химии при поступлении в вузы химического и медико-биологического профиля.

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729

ISBN 978-5-222-17153-0

© Коллектив авторов, 2010
© Оформление, ООО «Феникс», 2010

Предисловие редактора

Эта книга представляет собой новый выпуск пособия, которое выходит в издательстве «Феникс» более десяти лет, выдержало много переизданий и заслужило широкое признание.

С учетом современных требований, в частности тех, что предъявляются на едином государственном экзамене по химии, в новые издания пособия вносились существенные изменения и дополнения, а также устранялись имевшие место неточности.

Отличительными особенностями пособия являются:

— полнота и системность изложения курса химии в объеме, предусмотренном школьными программами для углубленного изучения этого предмета;

— презентация большого числа схем и таблиц, выражающих или иллюстрирующих наиболее важные теоретические положения;

— представление всех типов расчетных задач с решениями и наиболее важных типовых упражнений с эталонами ответов;

— наличие обширного дидактического материала (вопросы для контроля, упражнения, расчетные задачи разной степени сложности, тесты с выбором ответа), который позволяет планомерно развивать навыки самостоятельной работы и осуществлять самоконтроль усвоения изученного материала.

В химии, как и в любой другой науке, есть такая информация, которую нужно просто запомнить. Для облегчения запоминания наиболее важные определения, формулировки правил и законов выделены в тексте знаком ● или шрифтом. Тривиальные и исторические названия некоторых веществ, таблица качественных ре-

акций, используемых в неорганической и органической химии, вынесены в «Приложения». Там же приводится таблица, по которой можно легко определять молекулярные массы многих неорганических веществ.

Надеемся, что, поработав с этим пособием, вы получите хорошую подготовку к тем серьезным испытаниям, которые вам предстоят либо на едином государственном экзамене, либо на конкурсном экзамене по химии при поступлении в выбранный вами вуз.

Желаем вам успехов!

А.С. Егоров

В 2009 году исполняется 175 лет со дня рождения великого русского ученого Дмитрия Ивановича Менделеева и 140 лет открытому им Периодическому закону.

Введение

Химия занимает центральное место в ряду естественных наук, поскольку она изучает элементы и образуемые ими соединения, которые составляют Вселенную. Миллионы неорганических и органических веществ существуют в природе или синтезированы человеком, и среди них такие, которые являются основой самой жизни.

Химия является центральной, фундаментальной наукой также и потому, что в любой отрасли человеческой деятельности, связанной с какими-либо проявлениями материального мира, неизбежно приходится сталкиваться со свойствами различных веществ — их прочностью, токсичностью, способностью взаимодействовать с другими веществами, а также с их изменениями при тех или иных условиях. Все это является предметом изучения химии.

Трудно переоценить практическую роль химии в нашей жизни. Химия создает новые материалы и разрабатывает новые химические методы, которые широко используются в различных областях человеческой деятельности. Проникновение химии в жизнь намного глубже, чем это следует из хорошо известной формулы: «Лучшие вещи для лучшей жизни — с помощью химии». Очень многие достижения научно-технического прогресса обязаны своим существованием успехам в развитии химии. Отметим лишь наиболее важные аспекты, иллюстрирующие, как «широко распростирает химия руки свои в дела человеческие» (М.В. Ломоносов).

Химия играет первостепенную роль в решении продовольственной проблемы. В мире производятся миллионы

тонн минеральных удобрений, повышающих плодородие почвы и урожайность сельскохозяйственных культур. С помощью разработанных химиками пестицидов (ядохимикатов) осуществляется борьба с сорняками, вредными насекомыми и другими вредителями растений. Химические методы используются для увеличения сроков хранения продукции растениеводства и животноводства. Представляется заслуживающей внимания и проблема создания искусственной пищи, которой совместно занимаются химики, биохимики, биологи и специалисты в области генной инженерии.

Все мы являемся свидетелями строительного бума. На наших глазах «вырастают» новые здания, разительно отличающиеся от тех, что строились еще лет десять—пятнадцать назад. Все это было бы невозможно, если бы химики не разработали строительные материалы нового поколения — разнообразные плиты, панели, покрытия, лаки, краски, шпатлевки и т.д., позволяющие не только повышать качество строительства, но и существенно сокращать его сроки.

Многогранна роль химии в развитии транспорта. Во-первых, в результате химической переработки нефти, осуществляемой на нефтехимических заводах, получаются все виды автомобильного топлива (бензин, керосин, дизельное топливо и др.). Во-вторых, без развития производства синтетического каучука и резины невозможно было бы удовлетворить потребность отрасли в автомобильных шинах. В-третьих, в автомобилестроении применяется множество полимерных и лакокрасочных материалов; при эксплуатации любого транспорта используются различные синтетические масла, антифризы (жидкости для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в зимних условиях) и пр. И все это результат деятельности ученых-химиков и химиков-технологов.

Наше время называют веком компьютерных технологий. Однако создание современных компьютеров было бы невозможным без разработки тончайших химических методов создания новых полупроводниковых материалов.

Принято обвинять химиков в загрязнении окружающей среды. К сожалению, для этого есть основания, поскольку на многих химических производствах до сих пор не разработаны совершенные методы утилизации вредных отходов. Однако было бы несправедливым забывать, что именно химики вносят большой вклад в решение проблем экологии: разрабатывают методы очистки сточных вод, способы обезвреживания выхлопных газов автомобилей, новые безотходные технологии различных производств, экологически безвредные процессы получения энергии (например, водородная энергетика) и т. д.

Особую роль играет химия в проблемах, связанных с охраной здоровья. Достаточно зайти в любую аптеку и увидеть невероятный ассортимент различных лекарственных препаратов, чтобы понять, каково значение химии в фармации. Синтез новых медикаментозных средств — одно из наиболее бурно развивающихся направлений в органическом синтезе.

Производством новых лекарств роль химии в медицине не ограничивается. Трудно переоценить значение аналитической химии вообще и особенно современных физико-химических методов анализа (спектроскопия, хроматография, потенциометрия и др) в диагностике заболеваний, в контроле качества продуктов питания, питьевой воды, атмосферного воздуха. Понимание причин патологических процессов в организме, разработка методов профилактики заболеваний невозможны без глубокого, на молекулярном уровне рассмотрения явлений, происходящих в различных органах и тканях. Именно этим занимаются «дочерние» химические науки — биохимия и молекулярная биология. Несомненно, прав был М.В. Ломоносов, еще в XVIII в. утверждавший, что «медик без довольного познания химии совершен быть не может».

Говорить о роли химии в нашей жизни можно и дальше, однако уже из всего вышеизложенного ясно, что не только будущие медики, но и представители многих других профессий могут считаться по-настоящему квалифицированными специалистами, если они понимают

химические идеи, лежащие в основе их работы, и умеют при необходимости их использовать.

Но есть и еще одна, не менее важная причина для изучения химии. Будучи фундаментальной наукой, она развивает интеллект, а являясь неотъемлемой частью общечеловеческого культурного наследия, формирует широту взглядов и эрудицию.

Часть I

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Раздел 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

В первом разделе вы повторите основные положения атомно-молекулярной теории, понятия «атом», «молекула», «относительная атомная и относительная молекулярная массы», «моль» и «молярная масса», «валентность», закон постоянства состава вещества, закон сохранения массы, закон Авогадро.

При изучении этого раздела вы потренируетесь в расчетах по химическим формулам и химическим уравнениям.

§ 1.1. Определение и предмет химии

Химия относится к естественным наукам.

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

Все тела в природе состоят из веществ. Каждое вещество имеет определенные физические и химические свойства.

Физические свойства вещества — агрегатное состояние, плотность, растворимость, температура плавления, температура кипения, цвет, вкус, запах и др.

Существуют три агрегатных состояния веществ: **твердое**, **жидкое** и **газообразное**. При обычных условиях различные вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например:

— сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$, соль NaCl, сера S, алюминий Al — твердые вещества;

— вода H_2O, бензол C_6H_6, серная кислота H_2SO_4 — жидкие вещества;

— кислород O_2, углекислый газ CO_2, метан CH_4 — газообразные вещества.

Любое вещество при изменении условий (например, температуры) может переходить из одного агрегатного состояния в другое.

Жидкая вода при 100°С (температура кипения) превращается в пар (газообразное состояние), а при 0°С (температура плавления, или температура кристаллизации) превращается в лед (твердое состояние).

Изменение агрегатного состояния вещества — это пример физических явлений.

Физические явления — это изменения формы или агрегатного состояния веществ, в результате которых **не образуются новые вещества.**

Химические свойства вещества — это способность данного вещества превращаться в другие вещества.

Превращения одних веществ в другие называются **химическими реакциями**, или **химическими явлениями**. В результате химических реакций всегда образуются новые вещества. Исходные вещества, которые вступают в химическую реакцию, называются **реагентами**, а новые вещества, которые образуются в результате химической реакции, называются **продуктами реакции**. Например, вода при высокой температуре (t°) превращается в водород и кислород:

$$\underset{\text{Исходное вещество (реагент)}}{2H_2O} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Продукты реакции}}{2H_2 + O_2}$$

Характерные признаки химических реакций

Изменение цвета	$FeCl_3$ + 3KSCN = $Fe(SCN)_3$ + 3KCl Желтый Бесцветный Красный
Образование осадка	$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$ Осадок
Выделение газа	$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$
Выделение теплоты	$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O + Q$ Теплота
Выделение света	$2Mg + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2MgO + h\nu$ Свет

Вопросы для контроля

1. Дайте определение химии как науки.
2. Что такое физические свойства вещества?
3. Какие агрегатные состояния веществ существуют?
4. Приведите примеры твердых, жидких и газообразных веществ.
5. Что такое физические явления?
6. Что такое химические свойства вещества?
7. Что называется химическими реакциями?
8. Что называется реагентами?
9. Что называется продуктами реакции?
10. Назовите характерные признаки химических реакций.

§ 1.2. Первоначальные сведения о строении атомов. Химические элементы

Все вещества образованы мельчайшими частицами, которые называются **атомами**.

Атомы имеют сложное строение.

В центре любого атома находится **ядро**. Ядро атома состоит из **протонов** и **нейтронов**, которые имеют общее название — **нуклоны** (от англ. *nucleus* — ядро).

Протон — это частица, которая имеет положительный заряд. Заряд протона в условных единицах равен +1. Символ протона — $_1\mathbf{p}$.

Нейтрон — нейтральная частица, заряд нейтрона равен 0. Символ нейтрона — $_0\mathbf{n}$.

Ядра атомов имеют **положительный заряд**, так как состоят из протонов с положительным зарядом и нейтральных нейтронов.

Вокруг ядра движутся **электроны**, которые имеют **отрицательный заряд**. Заряд электрона в условных единицах равен −1. Символ электрона — $\bar{e}$.

● Протоны, нейтроны и электроны называются **элементарными частицами**.

Любой атом содержит равное число протонов и электронов, поэтому сумма положительных зарядов в атоме равна сумме отрицательных зарядов. Следовательно, **атомы являются электронейтральными частицами.**

Ядра различных атомов содержат разное число протонов и нейтронов.

● **Главной характеристикой любого атома является заряд ядра**, который обозначается буквой **Z** и равен числу протонов.

● **Вид атомов с одинаковым зарядом ядер называется химическим элементом.**

Каждый элемент имеет свое **название** и свой **символ** (знак).

В настоящее время известно более 100 химических элементов. Среди них есть элементы, которые встречаются в природе (примерно 90), и элементы, которые получают искусственным путем (≈ 20).

Каждый элемент имеет свое название и свой символ (химический знак). Символы элементов состоят из одной или двух букв латинского названия элементов и являются интернациональными. Названия элементов в каждом языке различны.

Например, элемент с русским названием **водород** имеет символ **H** (читается «аш»), который является первой буквой латинского названия этого элемента — **H**ydrogenium. Элемент с русским названием **хлор** имеет символ **Cl** (читается «хлор»), который образован первой и третьей буквами латинского названия — **Cl**orum.

В табл. 1 содержатся русские и латинские названия важнейших химических элементов, их символы и произношение символов в химических формулах.

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

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

Рассмотрим примеры произношения символов в химических формулах:

H_2O — «аш-два-о»

$Ca_3(PO_4)_2$ — «кальций-три-пэ-о-четыре-дважды»

$NaCl$ — «натрий-хлор»

$Al_2(SO_4)_3$ — «алюминий-два-эс-о-четыре-трижды»

$AgNO_3$ — «аргентум-эн-о-три»

$[Fe(OH)_2]_2S$ — «феррум-о-аш-дважды-дважды-эс»

Все химические элементы делятся на **металлы** и **неметаллы** (табл. 2). Причиной этого деления являются различия в строении атомов. Они будут рассматриваться при изучении соответствующей темы. Однако уже сейчас следует запомнить, какие элементы относятся к металлам и какие — к неметаллам.

Таблица 2

Деление химических элементов на металлы и неметаллы

Металлы	Неметаллы
алюминий Al	азот N
барий Ba	аргон Ar
железо Fe	бром Br
золото Au	водород H
калий K	гелий He
кальций Ca	йод I
литий Li	кислород O
магний Mg	кремний Si
марганец Mn	неон Ne
медь Cu	сера S
натрий Na	углерод C
олово Sn	фосфор P
платина Pt	фтор F
ртуть Hg	хлор Cl
свинец Pb	
серебро Ag	
стронций Sr	
титан Ti	
хром Cr	
цинк Zn	

Распространенность различных химических элементов в природе неодинаковая.

В земной коре наиболее распространенными элементами являются: **кислород O** (≈ 49%), **кремний Si** (≈ 27%), **алюминий Al** (≈ 8%), **железо Fe** (≈ 5%), **кальций Ca, натрий Na, калий K, магний Mg, титан Ti, водород H**. Эти десять элементов составляют более 99% массы земной коры. Важнейшими элементами морской воды являются **O, H, Na, Cl**, а живого вещества — **O, C** и **H**.

Вопросы для контроля

1. Как называются частицы, которыми образованы все вещества?
2. Что находится в центре атома?
3. Из чего состоит ядро атома?
4. Какое общее название имеют протоны и нейтроны?
5. Чему равен заряд протона в условных единицах?
6. Какой заряд имеют ядра атомов? Почему?
7. Как называются частицы, которые движутся вокруг ядра атома?
8. Чему равен заряд электрона в условных единицах?
9. Какое общее название имеют протоны, нейтроны и электроны?
10. Почему атомы являются электронейтральными частицами?
11. Что является главной характеристикой любого атома?
12. Чему равен заряд ядра атома?
13. Что называется химическим элементом?
14. Сколько химических элементов известно в настоящее время?
15. Сколько химических элементов встречается в природе?
16. Сколько химических элементов получено искусственным путем?
17. На какие две группы делятся все химические элементы?
18. Какие химические элементы наиболее распространены: а) в земной коре; б) в морской воде?
19. Какие химические элементы являются важнейшими элементами живого вещества ?

Задания для самостоятельной работы

1. Заполните свободные клетки в следующей таблице (каждая строка в таблице соответствует одному атому):

Атом	Число протонов	Число электронов	Заряд ядра (Z)	Число нейтронов	Число нуклонов
1-й	1			0	
2-й		6			12
3-й			+ 12	12	
4-й		80		120	
5-й	15				31

Каково общее число элементарных частиц в каждом из атомов № 1—5?

2. Напишите, как произносятся следующие формулы: HCl, H_2SO_4, $NaNO_3$, $C_6H_{12}O_6$, $Mg(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$.
3. Напишите формулы, которые имеют следующее произношение: «кальций-фтор-два», «це-двенадцать-аш-двадцать два-о-одиннадцать», «купрум-три-пэ-о-четыре-дважды», «аш-хлор-о-четыре».
4. Напишите русские названия и символы металлов, которые наиболее распространены в земной коре.

§ 1.3. Размеры атомов. Абсолютные и относительные атомные массы

Атомы различных элементов имеют разные размеры и разные массы.

Так как атомы имеют форму шара, их размеры характеризуются *диаметром* или *радиусом*.

Самый маленький атом — это атом водорода, его диаметр приблизительно равен $1 \cdot 10^{-8}$ см, или $1 \cdot 10^{-10}$ м. Диаметр атома хлора равен $\approx 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ см и т. д.

Для выражения таких малых величин часто используются единицы длины, которые называются *ангстремами* (Å) и *нанометрами* (нм):

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

В этих единицах диаметр атома водорода приблизительно равен 1 Å, или 0,1 нм.

Массы атомов также являются очень малыми величинами.

Массы атомов, которые выражены в обычных единицах массы (кг или г), называются **абсолютными атомными массами** и обозначаются символом m_a.

Самую маленькую массу имеет атом водорода:

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

Абсолютные массы атомов углерода и кислорода имеют следующие значения:

$m_a(C) = 19{,}93 \cdot 10^{-27}$ кг; $m_a(O) = 26{,}67 \cdot 10^{-27}$ кг

Использовать такие малые величины очень неудобно. Поэтому в химии вместо абсолютных атомных масс обычно используются **относительные атомные массы.**

За единицу атомных масс принимается 1/12 часть абсолютной массы **атома углерода С.** Если представить атом углерода в виде шарика и мысленно разделить его на 12 равных частей, то масса одной части и есть **атомная единица массы** (рис. 1).

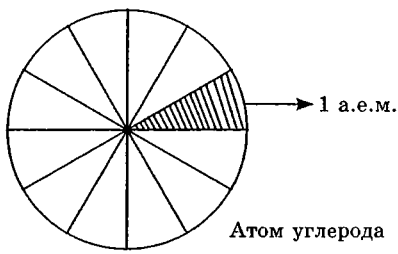


Рис. 1. К определению атомной единицы массы

● **Атомная единица массы (а. е. м.) — это 1/12 часть абсолютной массы атома углерода.**

Зная абсолютную массу атома углерода, можно выразить а. е. м. в *кг* или в *г*:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{m_a(C)}{12} = \frac{19{,}93 \cdot 10^{-27}}{12} = 1{,}66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} =$$

$$= 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

● **Относительная атомная масса элемента — это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса атома данного элемента больше 1/12 части абсолютной массы атома углерода, т. е. атомной единицы массы*.**

---

* Более точное определение относительной атомной массы будет дано после изучения теории строения атома.

Относительная атомная масса обозначается символом A_r (индекс «r» — первая буква английского слова «relative» — относительный).

Относительная атомная масса элемента X равна:

$$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{1/12\ m_a(C)} = \frac{m_a(X)}{1\ \text{а.е.м.}}$$

Рассчитаем, например, относительные атомные массы водорода и кислорода:

$$A_r(H) = \frac{m_a(H)}{1\ \text{а.е.м.}} = \frac{1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}}{1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}} \approx 1$$

$$A_r(O) = \frac{m_a(O)}{1\ \text{а.е.м.}} = \frac{26{,}67 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}}{1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}} \approx 16.$$

Таким образом, масса атома водорода приблизительно равна массе 1/12 части атома углерода, а масса атома кислорода приблизительно в 16 раз больше массы 1/12 части атома углерода.

Обратите внимание, что относительные атомные массы элементов, как и любые относительные величины, являются **безразмерными**.

Обычно используют приблизительные значения относительных атомных масс.

В табл. 3 даны приблизительные значения относительных атомных масс некоторых элементов.

Таблица 3

Относительные атомные массы некоторых химических элементов

Элемент	A_r	Элемент	A_r	Элемент	A_r
H	1	Si	28	Zn	65
C	12	P	31	Br	80
N	14	S	32	Ag	108
O	16	Cl	35,5	I	127
F	19	K	39	Ba	137
Na	23	Ca	40	Au	197
Mg	24	Fe	56	Hg	201
Al	27	Cu	64	Pb	207

Вопросы для контроля

1. Чем характеризуются размеры атомов?
2. Какие единицы длины используются для выражения диаметров или радиусов атомов?

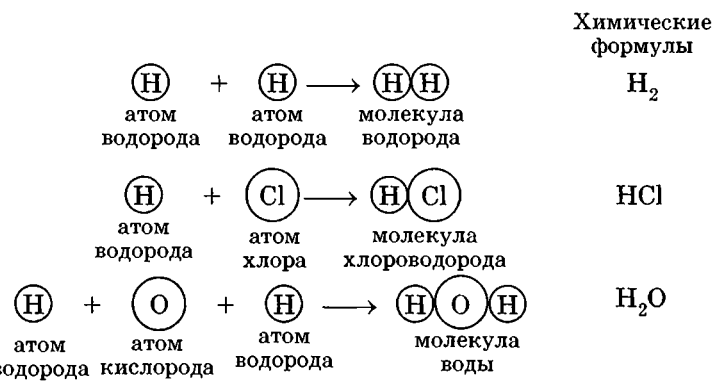
3. Что называется абсолютной атомной массой?
4. Какие атомные массы обычно используют в химии?
5. Что принимают за единицу атомных масс?
6. Что такое относительная атомная масса химического элемента? Каким символом она обозначается?

Задания для самостоятельной работы

1. Диаметр атома хлора равен $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ см. Выразите его в ангстремах и нанометрах.
2. Сколько ангстремов и нанометров в: а) 1 м? б) 1 см?
3. Рассчитайте, сколько атомных единиц массы в: а) 1 кг; б) 1 г.
4. Используя относительные атомные массы элементов (см. табл. 3), рассчитайте, во сколько раз масса атома меди больше массы: а) атома серы; б) атома кислорода; в) атома водорода.

§ 1.4. Молекулы. Химические формулы. Молекулярные массы. Элементный состав веществ

Атомы могут соединяться друг с другом. В результате этого соединения обычно образуются более сложные частицы — молекулы. Например:



Эти примеры показывают, что соединяться друг с другом могут атомы одного элемента и атомы разных элементов. Число атомов, которые соединяются друг с другом, может быть различным.

Состав любой молекулы можно выразить **химической формулой.**

Так, молекула **водорода** имеет формулу H_2. Число «2» в этой формуле показывает число атомов водорода в молекуле водорода.

Числа в химических формулах, которые показывают, сколько атомов данного элемента входит в состав молекулы, называются **индексами**.

Молекула **хлороводорода** имеет формулу **HCl**, так как она состоит из одного атома водорода и одного атома хлора. Молекула **воды** имеет формулу H_2O. Эта формула показывает, что молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода.

Молекула **серной кислоты** состоит из двух атомов водорода **H**, одного атома серы **S** и четырех атомов кислорода **O**. Значит, формула молекулы серной кислоты — H_2SO_4.

Существуют молекулы, в состав которых входит несколько одинаковых групп атомов. В формулах таких молекул эти группы атомов заключают в скобки, а индекс за скобками показывает число этих групп в молекуле. Например, формула $Cu(NO_3)_2$ показывает, что эта молекула состоит из одного атома меди и двух групп атомов NO_3, т. е. двух атомов азота и шести атомов кислорода.

Таким образом, **химические формулы показывают качественный и количественный состав молекулы** (из атомов *каких* элементов состоит молекула и *сколько* этих атомов в молекуле).

Согласно **закону постоянства состава** (Ж. Пруст, Франция, 1808 г.):

● **Каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав, который не зависит от способа получения вещества.**

Так как вещество состоит из одинаковых молекул, то состав молекулы определяет состав всего вещества. Различия в химических свойствах веществ обусловлены различиями в составе и строении молекул, из которых состоят эти вещества. Поэтому можно сделать вывод:

● **Молекула — это наименьшая частица вещества, которая сохраняет его химические свойства.**

Масса любой молекулы равна сумме масс образующих ее атомов. Если при расчете массы молекулы используются относительные атомные массы, то получается **относительная молекулярная масса**, которая обозначается символом M_r.

Например, относительная молекулярная масса воды H_2O равна:

$$M_r(H_2O) = A_r(H) + A_r(H) + A_r(O) =$$

$$= 2A_r(H) + A_r(O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18;$$

относительная молекулярная масса **сульфата железа (III)** $Fe_2(SO_4)_3$ равна:

$$M_r[Fe_2(8O_4)_3] = 2A_r(Fe) + 3A_r(S) + 12A_r(O) =$$

$$= 2 \cdot 56 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 400$$

● **Относительная молекулярная масса вещества M_r — это число, которое показывает, во сколько раз абсолютная масса молекулы данного вещества больше 1/12 части абсолютной массы атома углерода С.**

Например, относительная молекулярная масса воды $M_r(H_2O) = 18$. Это значит, что масса молекулы воды в 18 раз больше 1/12 части массы атома углерода.

Относительные молекулярные массы, как и относительные атомные массы, являются величинами безразмерными.

По формуле вещества можно рассчитать массовую долю каждого химического элемента, который входит в состав вещества.

● **Массовая доля (ω) химического элемента в данном веществе равна отношению относительной атомной массы данного элемента, умноженной на число его атомов в молекуле, к относительной молекулярной массе вещества:**

$$\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r}, \qquad (1.4.1)$$

где ω(X) — массовая доля элемента X; $A_r(X)$ — относительная атомная масса элемента X; n — число атомов элемента X в молекуле вещества; M_r — относительная молекулярная масса вещества.

Массовые доли обычно выражают в процентах:

$$\omega\%(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r} \cdot 100\% \qquad (1.4.2)$$

Рассчитаем, например, массовые доли водорода и кислорода в воде H_2O:

$$\omega\%(H) = \frac{A_r(H) \cdot 2}{M_r(H_2O)} \cdot 100\% = \frac{1 \cdot 2}{18} \cdot 100\% = 11{,}1\%$$

$$\omega\%(O) = 100\% - \omega\%(H) = 100\% - 11{,}1\% = 88{,}9\ \%.$$

Вопросы для контроля

1. Какие частицы обычно образуются в результате соединения атомов?
2. Чем можно выразить состав любой молекулы?
3. Что называется индексами в химических формулах?
4. Что показывают химические формулы?
5. Как формулируется закон постоянства состава?
6. Что такое молекула?
7. Чему равна масса молекулы?
8. Что такое относительная молекулярная масса?
9. Чему равна массовая доля данного элемента в данном веществе?

Задания для самостоятельной работы

1. Опишите качественный и количественный состав молекул следующих веществ: метан CH_4, сода Na_2CO_3, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, хлор Cl_2, сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$.
2. Молекула фосгена состоит из одного атома углерода, одного атома кислорода и двух атомов хлора. Молекула мочевины состоит из одного атома углерода, одного атома кислорода и двух атомных групп NH_2. Напишите формулы фосгена и мочевины.
3. Подсчитайте общее число атомов в следующих молекулах: $(NH_4)_3PO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $[Fe(OH)_2]_2SO_4$.
4. Рассчитайте относительные молекулярные массы веществ, которые указаны в упражнении 1.
5. Чему равны массовые доли элементов в следующих веществах: NH_3, N_2O, NO_2, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3? В каком из этих веществ массовая доля азота наибольшая и в каком — наименьшая?

§ 1.5. Простые и сложные вещества. Аллотропия. Химические соединения и смеси

Все вещества делятся на **простые** и **сложные**.

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

В некоторых простых веществах атомы одного элемента соединяются друг с другом и образуют молекулы. Такие простые вещества имеют **молекулярное строение**. К ним относятся: водород H_2, кислород O_2, азот N_2, фтор F_2, хлор Cl_2, бром Br_2, йод I_2. Все эти вещества состоят из **двухатомных молекул**. (Обратите внимание, что названия простых веществ совпадают с названиями элементов!)

Другие простые вещества имеют **атомное строение**, т. е. состоят из атомов, между которыми существуют определенные связи (их характер мы рассмотрим в разделе «Химическая связь и строение вещества»). Примерами таких простых веществ являются все металлы (железо **Fe**, медь **Cu**, натрий **Na** и т. д.) и некоторые неметаллы (углерод **C**, кремний **Si** и др.). Не только названия, но и формулы этих простых веществ совпадают с символами элементов.

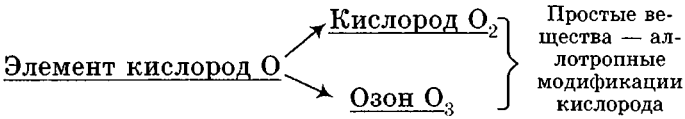
Существует также группа простых веществ, которые называются **благородными газами**. К ним относятся: гелий **He**, неон **Ne**, аргон **Ar**, криптон **Kr**, ксенон **Xe**, радон **Rn**. Эти простые вещества состоят из **химически не связанных друг с другом атомов**.

Каждый элемент образует как минимум одно простое вещество. Некоторые элементы могут образовывать не одно, а два или несколько простых веществ. Это явление называется **аллотропией**.

● **Аллотропия — это явление образования нескольких простых веществ одним элементом.**

Разные простые вещества, которые образуются одним и тем же химическим элементом, называются **аллотропными видоизменениями (модификациями)**.

Аллотропные модификации могут отличаться друг от друга **составом молекул.** Например, элемент *кислород* образует *два простых вещества*. Одно из них состоит из двухатомных молекул O_2 и имеет такое же название, как и элемент — *кислород*. Другое простое вещество состоит из трехатомных молекул O_3 и имеет собственное название — *озон*:



Кислород O_2 и озон O_3 имеют различные физические и химические свойства.

Аллотропные модификации могут представлять собой твердые вещества, которые имеют **различное строение кристаллов.** Примером являются аллотропные модификации *углерода C — алмаз* и *графит*.

Число известных простых веществ (примерно 400) значительно больше, чем число химических элементов, так как многие элементы могут образовывать две или несколько аллотропных модификаций.

● **Сложные вещества — это вещества, которые состоят из атомов разных элементов.**

Примеры сложных веществ: **HCl**, **H_2O**, **NaCl**, **CO_2**, **H_2SO_4**, **$Cu(NO_3)_2$**, **$C_6H_{12}O_6$** и т.д.

Сложные вещества часто называют **химическими соединениями.** В химических соединениях свойства простых веществ, из которых образуются эти соединения, **не сохраняются. Свойства сложного вещества отличаются от свойств простых веществ, из которых оно образуется.**

Например, *хлорид натрия NaCl* может образоваться из простых веществ — *металлического натрия Na* и *газообразного хлора Cl_2*. Физические и химические свойства *NaCl* отличаются от свойств *Na* и *Cl_2*.

В природе, как правило, встречаются не чистые 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.**

Например, *воздух* представляет собой смесь нескольких газообразных веществ: *кислорода* O_2 (21% по объему), азота N_2 (78%), углекислого газа CO_2 и др. Смесями являются растворы многих веществ, сплавы некоторых металлов и т. д.

Смеси веществ бывают **гомогенными (однородными)** и **гетерогенными (неоднородными)**.

● **Гомогенные смеси — это смеси, в которых между компонентами нет поверхности раздела.**

Гомогенными являются смеси газов (в частности, воздух), *жидкие растворы* (например, раствор сахара в воде).

● **Гетерогенные смеси — это смеси, в которых компоненты разделяются поверхностью раздела.**

К гетерогенным относятся смеси *твердых веществ* (песок + порошок мела), *смеси нерастворимых друг в друге жидкостей* (вода + масло), *смеси жидкостей и нерастворимых в нем твердых веществ* (вода + мел).

Жидкие растворы, которые являются важнейшими представителями гомогенных систем, мы будем подробно изучать в нашем курсе.,

Важнейшие отличия смесей от химических соединений:

1. В смесях свойства отдельных веществ (компонентов) **сохраняются.**
2. Состав смесей **не является постоянным.**

Вопросы для контроля

1. На какие два типа делятся все вещества?
2. Что такое простые вещества?
3. Какие простые вещества имеют молекулярное строение (названия и формулы)?
4. Какие простые вещества имеют атомное строение? Приведите примеры.
5. Какие простые вещества состоят из химически не связанных друг с другом атомов?
6. Что такое аллотропия?
7. Что называется аллотропными видоизменениями (модификациями)?
8. Почему число простых веществ больше числа химических элементов?

9. Что такое сложные вещества?
10. Сохраняются ли свойства простых веществ при образовании из них сложного вещества?
11. Что такое гомогенные смеси? Приведите примеры.
12. Что такое гетерогенные смеси? Приведите примеры.
13. Чем отличаются смеси от химических соединений?

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите формулы известных вам:
   а) простых веществ (5 примеров);
   б) сложных веществ (5 примеров).
2. Разделите вещества, формулы которых приведены ниже, на простые и сложные: NH_3, Zn, Br_2, HI, C_2H_5OH, K, CO, F_2, $C_{10}H_{22}$.
3. Элемент фосфор образует три простых вещества, отличающихся, в частности, цветом: белый, красный и черный фосфор. Чем являются эти простые вещества по отношению друг к другу?

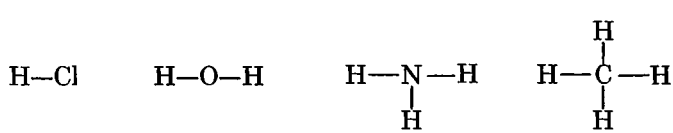
§ 1.6. Валентность элементов. Графические формулы веществ

Рассмотрим химические формулы соединений некоторых элементов с *водородом*:

HCl	**H_2O**	**NH_3**	**CH_4**
хлороводород	вода	аммиак	метан

Как видно из этих примеров, атомы элементов *хлора*, *кислорода*, *азота*, *углерода* присоединяют не любое, а только определенное число атомов *водорода* (1, 2, 3, 4 атома соответственно).

Между атомами в химических соединениях существуют **химические связи**. Напишем формулы, в которых каждая химическая связь обозначается черточкой:



Такие формулы называются **графическими**.

Графические формулы веществ — это формулы, которые показывают порядок соединения атомов в молекулах и число связей, которые образует каждый атом.

● **Число химических связей, которые образует один атом данного элемента в данной молекуле, называется валентностью элемента.**

Валентность обозначается римскими цифрами: I, II, II, IV, V, VI, VII, VIII.

Во всех рассматриваемых молекулах каждый атом водорода образует одну связь; следовательно, валентность водорода равна единице (I).

Атом хлора в молекуле HCl образует одну связь, его валентность в этой молекуле равна I. Атом кислорода в молекуле H_2O образует две связи, его валентность равна II. Валентность азота в NH_3 равна III, а валентность углерода в CH_4 — IV.

Некоторые элементы имеют **постоянную валентность.**

● *Элементы с постоянной валентностью — это элементы, которые* ***во всех соединениях*** *проявляют одинаковую валентность.*

Элементами с ***постоянной валентностью*** **I** являются: водород **H**, фтор **F**, щелочные металлы: литий **Li**, натрий **Na**, калий **K**, рубидий **Rb**, цезий **Cs**.

Атомы этих **одновалентных элементов** всегда образуют только одну химическую связь.

Элементы с ***постоянной валентностью*** **II**:

кислород **O**, магний **Mg**, кальций **Ca**, стронций **Sr**, барий **Ba**, цинк **Zn**.

Элемент с ***постоянной валентностью*** **III** — алюминий **Al**.

Большинство элементов имеют **переменную валентность.**

● *Элементы с переменной валентностью — это элементы, которые в разных соединениях могут иметь различные значения валентности*.*

Следовательно, атомы этих элементов в разных соединениях могут образовывать различное число химических связей (табл. 4).

---

* Физический смысл валентности, причины существования элементов с постоянной и переменной валентностью мы рассмотрим после изучения теории строения атомов.

Таблица 4

Наиболее характерные значения валентности некоторых элементов

Элементы	Наиболее характерные валентности
Cl, Br, I	I, III, V, VII
S	II, IV, VI
C, Si, Sn, Pb	II, IV
P	III, V
Ag, Au	I, III
Cu	I, II
Fe	II, III
Cr	II, III, VI
Mn	II, III, IV, VI, VII

Для определения валентности таких элементов в каком-либо данном соединении можно использовать **правило валентности**.

Согласно этому правилу, *в большинстве бинарных соединений типа* A_mB_n *произведение валентности элемента A (x) на число его атомов (m) равно произведению валентности элемента B (y) на число его атомов (n)*:

$$x \cdot m = y \cdot n^*.$$

Определим, например, валентность *фосфора* в следующих соединениях:

x I	x' II
PH_3	P_2O_5
Валентность *водорода* постоянна и равна I	Валентность *кислорода* постоянна и равна II
$x \cdot 1 = 1 \cdot 3$	$x' \cdot 2 = 2 \cdot 5$
$x = 3$	$x' = 5$
III I	V II
PH_3	P_2O_5
Фосфор в PH_3 является трехвалентным элементом	*Фосфор* в P_2O_5 является пятивалентным элементом

* 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 H–O–O–H.

Используя правило валентности, можно **составлять формулы** бинарных соединений, т. е. определять индексы в этих формулах.

Составим, например, формулу соединения *алюминия* с *кислородом*. Al и O имеют постоянные значения валентности, соответственно III и II:

III II
Al O

Наименьшее общее кратное (НОК) чисел 3 и 2 равно 6. Разделим НОК на валентность Al:

6 : 3 = 2

и на валентность O: 6 : 2 = 3

Эти числа равны индексам у символов соответствующих элементов в формуле соединения:

$$Al_2O_3$$

Рассмотрим еще два примера.

Составить формулы соединений, которые состоят из:

а) семивалентного марганца и кислорода:

VII II
$Mn_m O_n$

НОК чисел 7 и 2 равно 14

m = 14 : 7 = 2

n = 14 : 2 = 7

Формула: Mn_2O_7

б) четырехвалентного кремния и водорода:

IV I
$Si_m H_n$

НОК чисел 4 и 1 равно 4

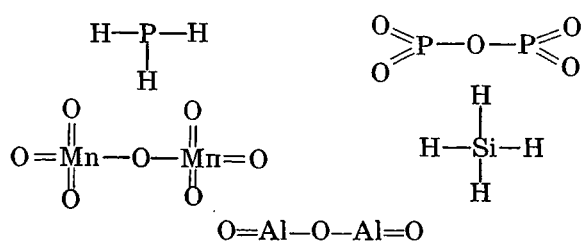
m = 4 : 4 = 1

n = 4 : 1 = 4

Формула: SiH_4

Обратите внимание, что **в большинстве бинарных соединений атомы одного элемента непосредственно друг с другом не соединяются.**

Напишем графические формулы всех соединений, которые мы рассматривали в этом параграфе:



Сравните число черточек для каждого элемента с его валентностью, которая указана в тексте параграфа.

Вопросы для контроля

1. Что такое валентность элемента?
2. Какими цифрами обычно обозначается валентность?
3. Что такое элементы с постоянной валентностью?
4. Какие элементы имеют постоянную валентность?
5. Что такое элементы с переменной валентностью? Укажите наиболее характерные значения валентности для хлора, серы, углерода, фосфора, железа.
6. Как формулируется правило валентности?
7. Как называются формулы, которые показывают порядок соединения атомов в молекулах и валентность каждого элемента?

Задания для самостоятельной работы

1. Определите валентность элементов в следующих соединениях: AsH_3, CuO, N_2O_3, $CaBr_2$, AlI_3, SF_6, K_2S, SiO_2, Mg_3N_2. Составьте графические формулы этих веществ.
2. Определите индексы m и n в следующих формулах:

$$\overset{II}{H_m}\overset{}{Se_n},\ \overset{III}{P_m}\overset{I}{Cl_n},\ \overset{IV}{Pb_m}O_n,\ O_mF_n,\ \overset{III}{Fe_m}\overset{II}{S_n}$$

   Напишите графические формулы этих веществ.
3. Составьте молекулярные и графические формулы соединений хрома с кислородом, в которых хром проявляет валентность **II, III и VI.**
4. Составьте формулы соединений, которые состоят из: а) марганца (II) и кислорода; б) марганца (IV) и кислорода; в) марганца (VI) и кислорода; г) хлора (VII) и кислорода; д) бария и кислорода. Напишите графические формулы этих веществ.

§ 1.7. Моль. Молярная масса

Масса вещества выражается в кг, г или других единицах массы.

Единицей **количества вещества** является *моль*.

Большинство веществ состоит из *молекул* или *атомов*.

● **Моль — это количество вещества, которое содержит столько молекул (атомов) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) углерода С.**

Определим число атомов C в 12 г углерода. Для этого разделим 0,012 кг на абсолютную массу атома углерода $m_a(C)$ (см. §1.3):

$$0{,}012 \text{ кг}/19{,}93 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \approx 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

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:

$$N_A \approx \mathbf{6{,}02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{молекул (атомов)}}{\text{моль}} \approx \mathbf{6{,}02 \cdot 10^{23}} \text{ моль}^{-1}$$

(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 $C_6H_{12}O_6$ — это $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул $C_6H_{12}O_6$.

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.

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:

$$n = \frac{N}{N_A} \qquad (1.7.1)$$

Число молекул (атомов) в данном количестве вещества равно:

$$N = N_A \cdot n \qquad (1.7.2)$$

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:
$N = N_A \cdot n = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1} \cdot 2$ моль $= 12{,}04 \cdot 10^{23}$
б) Число молекул (атомов) в 0,1 моль вещества равно:
$N = N_A \cdot n = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1} \cdot 0{,}1$ моль $= 6{,}02 \cdot 10^{22}$

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 **(H_2O)** = **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. § 1.3), то абсолютная масса молекулы воды m_a **(H_2O)** = $18 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ **г**. Масса одного моля воды в г равна произведению абсолютной молекулярной массы в г на число молекул в 1 моле:

$$M = m_a\,(H_2O) \cdot N_A =$$

$$= 18 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 18 \text{ г/моль}$$

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* $C_6H_{12}O_6$. Вещества H_2 и $C_6H_{12}O_6$ состоят из молекул. Поэтому их молярные массы численно равны относительным молекулярным массам:

$$M_r(H_2) = 2 \rightarrow M(H_2) = 2 \text{ г/моль}$$

$$M_r(C_6H_{12}O_6) = 180 \rightarrow M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$$

Вещество Fe состоит из атомов, поэтому его молярная масса **численно** равна относительной атомной массе:

$$A_r(Fe) = 56 \rightarrow M(Fe) = 56 \text{ г/моль}$$

(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:

$$\mathbf{n = \frac{m}{M}} \qquad (1.7.3)$$

Объединим формулы 1.7.2 и 1.7.3 и получим формулу для расчета числа молекул (атомов) N, которое содержится в данной массе m какого-либо вещества:

$$\mathbf{N = N_A \cdot \frac{m}{M}} \qquad (1.7.4)$$

Типовая задача № 2.

Сколько молей составляют и сколько молекул содержат:
а) 8 г *кислорода* O_2;
б) 180 мл *воды* H_2O?

а) Дано:
$m(O_2) = 8$ г

Найти:
$n(O_2)$
$N(O_2)$

Решение:

$M_r(O_2) = 2A_r(O) = 2 \cdot 16 = 32$

$M(O_2) = 32$ г/моль

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{8\,г}{32\,г/моль} = 0{,}25 \text{ моль}$$

$N(O_2) = N_A \cdot n(O_2) =$

$= 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1} \cdot 0{,}25$ моль $= 1{,}505 \cdot 10^{23}$

Ответ: 8 г *кислорода* составляют 0,25 моль и содержат $1{,}505 \cdot 10^{23}$ молекул.

б) Дано:
$V(H_2O) = 180$ мл $= 180$ см^3

Найти:
$n(H_2O)$
$N(O_2)$

Решение:

Плотность *воды* $\rho(H_2O) = 1$ г/см^3

$m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) =$

$= 180$ см$^3 \cdot 1$ г/см$^3 = 180$ г

$M_r(H_2O) = 18$; $M(H_2O) = 18$ г/моль

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{180\,г}{18\,г/моль} = 10 \text{ моль}$$

$N(H_2O) = N_A \cdot n(H_2O) =$

$= 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1} \cdot 10$ моль $= 6{,}02 \cdot 10^{24}$

2. Зак. 161

Ответ: 180 мл *воды* составляют 10 моль и содержат $6{,}02 \cdot 10^{24}$ молекул.

Типовая задача № 3.
Определите массу: а) 0,25 моль *серной кислоты* H_2SO_4; б) 5 моль *алюминия* *Al*.

Решение:
а) $M_r(H_2SO_4) = 98$; $M(H_2SO_4) = 98$ г/моль
Из формулы 1.7.3 следует, что $m = n \cdot M$
$m(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 0{,}25$ моль $\cdot$ 98 г/моль = 24,5 г
Ответ: масса 0,25 моль H_2SO_4 равна 24,5 г.
б) $A_r(Al) = 27$; $M(Al) = 27$ г/моль
$m(Al) = n(Al) \cdot M(Al) = 5$ моль $\cdot$ 27 г/моль = 135 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 или в кг/кмоль. Так, молярная масса воды $M(H_2O) = 18$ г/моль = = 0,018 кг/моль = 18 кг/кмоль.

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 моля 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 моля атомов *кислорода* O (т. е. $4 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов).

Вопросы для контроля

1. В каких единицах выражается масса вещества?
2. Что является единицей количества вещества?
3. Что такое моль?
4. Как обозначается и чему равно число Авогадро?
5. Сколько молекул содержит 1 моль любого вещества?
6. Как называется масса 1 моля вещества и в каких единицах она выражается?
7. Чему численно равна молярная масса вещества, которое состоит из: а) молекул; б) атомов?

Задания для самостоятельной работы

1. Сколько молекул содержится в: а) 0,5 моль вещества; б) 3 моль вещества?
2. Сколько молей составляют и сколько молекул содержат: а) 128 г SO_2; б) 8 г NaOH; в) 280 г N_2; г) 1 кг $CaCO_3$; д) 36 мл воды H_2O; е) 0,9 л воды H_2O?
3. Сколько молей составляют и сколько атомов содержат: а) 8 г серы S; б) 280 г железа Fe; в) 3,2 кг меди Cu?
4. Определите массу: а) 0,1 моль H_2; б) 5 моль CO_2; в) 1,5 моль $CuSO_4$; г) 2,5 моль Mg; д) 10^{-3} моль H_3PO_4.

5. В какой массе воды содержится приблизительно $30{,}1 \cdot 10^{24}$ молекул H_2O?
6. Масса 3 моль вещества равна 51 г. Чему равны молярная масса и относительная молекулярная масса этого вещества?
7. Сколько молей атомов углерода, водорода и кислорода содержится в 1 моле глюкозы $C_6H_{12}O_6$?
8. Сколько молей атомов азота содержится в 16 г нитрата аммония NH_4NO_3?
9. Даны 10 г NaOH и 10 г $Fe_2(SO_4)_3$. Во сколько раз число молекул NaOH в данной массе больше числа молекул $Fe_2(SO_4)_3$ в такой же массе?

§ 1.8. Закон Авогадро. Молярный объем и относительные плотности газов. Уравнение Клапейрона—Менделеева

В газообразном состоянии расстояния между частицами вещества намного больше, чем в жидком и твердом агрегатных состояниях. Эти расстояния намного больше размеров молекул данного газа. Поэтому объем газа определяется не размером его молекул, а расстояниями между ними. Эти расстояния зависят от внешних условий: температуры и давления. **При одинаковых внешних условиях расстояния между молекулами различных газов одинаковы, поэтому:**

● **В равных объемах (V) различных газов при одинаковых внешних условиях (температуре T и давлении P) содержится одинаковое число молекул (N)** (Закон Авогадро, 1811 г.).

$$\left.\begin{array}{r} V_1 = V_2 \\ \text{Если } T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{array}\right\}, \text{ то } N_1 = N_2,$$

где V_1, T_1, P_1, N_1 — объем, температура, давление и число молекул одного газа; V_2, T_2, P_2, N_2 — объем, температура, давление и число молекул другого газа.

Например, при одинаковых температуре и давлении в 1 л *водорода* H_2 и 1 л *кислорода* O_2 содержится одинаковое число молекул, хотя размер молекул кислорода намного больше размера молекул водорода.

Первое следствие из закона Авогадро

● **Одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем:**

$$\left.\begin{array}{l} N_1 = N_2 \\ T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{array}\right\}, \text{ то } V_1 = V_2$$

Следовательно, **объем одного моля любого газа (т.е. $6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул) при определенных внешних условиях есть величина постоянная.**

Объем одного моля газа называется его **молярным объемом** и обозначается $V_м$.

Молярный объем газа зависит от температуры и давления.

В химии обычно используют молярный объем газа при **нормальных условиях.**

Нормальные условия (н. у.)

Нормальная температура 0°С, или 273 К (ноль градусов Цельсия, или 273 градуса по шкале Кельвина)	*Нормальное давление* 1 атм (атмосфера), или 760 мм рт. ст. (миллиметры ртутного столба), или 101 325 Па (паскаль) ≈ 101,3 кПа (килопаскаль)

● **Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л/моль.**

$$V_м(\text{газа})_{н.у.} = 22{,}4 \text{ л/моль}$$

Например, 2 г *водорода* H_2 (1 моль) и 32 г *кислорода* O_2 (1 моль) занимают одинаковый объем, равный 22,4 л.

Зная молярный объем газа $V_м$, можно рассчитать объем V любого количества *n* и любой массы *m* газа:

$$V = V_м \cdot n \qquad (1.8.1)$$

$$V = V_м \cdot \frac{m}{M} \qquad (1.8.2)$$

Типовая задача № 1

Какой объем при н. у. занимают: а) 2 моль любого газа; б) 7 г азота N_2?

а) Дано:	Решение:
n = 2 моль	$V = V_м \cdot n$ = 22,4 л/моль · 2 моль = 44,8 л
Найти: V	

Ответ: 2 моль любого газа при н. у. занимают объем 44,8 л.

б) Дано:	Решение:
$m(N_2)$ = 7 г	$M_r(N_2)$ = 28; $M(N_2)$ = 28 г/моль
Найти: $V(N_2)$	$V(N_2) = V_м \cdot \frac{m}{M} = 22{,}4 \text{ л/моль} \cdot \frac{7 \text{ г}}{28 \text{ г/моль}} =$ $= 5{,}6$ л

Ответ: 7 г азота при н. у. занимают объем 5,6 л.

Второе следствие из закона Авогадро

Второе следствие используется для расчета **относительных плотностей газов.**

Плотность любого вещества ρ — это отношение массы этого вещества m к его объему **V**:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Если взять 1 моль любого газа, его масса равна молярной массе **M**, а объем равен молярному объему $V_м$. Поэтому плотность газа равна:

$$\rho_{(\text{газа})} = \frac{M_{газа}}{V_м} \qquad (1.8.3)$$

Возьмем два газа — **X** и **Y** — и обозначим их плотности и молярные массы соответственно **ρ(X), M(X)** и **ρ(Y), M(Y)**. Плотности этих газов равны:

$$\rho(X) = \frac{M(X)}{V_м}; \qquad \rho(Y) = \frac{M(Y)}{V_м} \qquad (1.8.4)$$

Отношение плотностей этих газов **ρ(X)/ρ(Y)** называется **относительной плотностью газа X по газу Y** и обозначается $D_Y(X)$:

$$D_Y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{\boldsymbol{M}(X) \cdot V_M}{V_M \cdot \boldsymbol{M}(Y)} = \frac{\boldsymbol{M}(X)}{\boldsymbol{M}(Y)} \qquad (1.8.5)$$

Таким образом:

● **Относительная плотность одного газа по другому газу равна отношению их молярных или относительных молекулярных масс** (так как M и M_r численно равны):

$$D_Y(X) = \frac{\boldsymbol{M}(X)}{\boldsymbol{M}(Y)} = \frac{\boldsymbol{M}_r(X)}{\boldsymbol{M}_r(Y)} \qquad (1.8.6)$$

Часто плотности различных газов определяют по отношению к **водороду**, который является самым легким из всех газов, и по отношению к **воздуху**.

Относительная плотность любого газа X по водороду равна:

$$D_{H_2}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(H_2)} = \frac{M_r(X)}{2} \qquad (1.8.7)$$

Воздух — это смесь газов, средняя относительная молекулярная масса воздуха равна 29. Поэтому **относительная плотность любого газа X по воздуху** равна:

$$D_{возд.}(X) = \frac{M_r(X)}{M_r(возд.)} = \frac{M_r(X)}{29} \qquad (1.8.8)$$

Относительные плотности газов — величины безразмерные.

Молекулярные (молярные) массы неизвестных газов можно определять по относительным плотностям этих газов по водороду или по воздуху:

$$M_r(X) = 2 \cdot D_{H_2}(X) \qquad (1.8.9)$$

$$M_r(X) = 29 \cdot D_{возд.}(X) \qquad (1.8.10)$$

Типовая задача № 2.

Чему равна относительная плотность углекислого газа CO_2 по: а) водороду; б) воздуху?

Решение:

а) $D_{H_2}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(H_2)} = \frac{44}{2} = 22;$

б) $D_{возд.}(CO_2) = \frac{M_r(CO_2)}{M_r(возд.)} = \frac{44}{29} \approx 1{,}5$

В расчетах, связанных с газами, часто приходится переходить от данных условий к нормальным, или наоборот. При этом удобно пользоваться **уравнением объединенного газового закона**, выведенным французским ученым Клапейроном и носящим его имя:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_н \cdot V_н}{T_н}, \qquad (1.8.11)$$

где P — давление, V — объем, T — абсолютная температура; индекс «н» указывает на нормальные условия.

Из этого уравнения можно рассчитать значение $V_н$ (объем газа при н. у.), если измерен объем газа V при некоторых других условиях:

$$V_н = \frac{P \cdot V \cdot T_н}{P_н \cdot T} \qquad (1.8.12)$$

Типовая задача №3.
При температуре 127°С (400 К) и давлении 3 атм некоторая масса газа занимает объем 1 л. Приведите этот объем к нормальным условиям.

Решение:
Используя формулу 1.8.12, получаем:

$$V_н = \frac{3\ атм \cdot 1\ л \cdot 273\ К}{1\ атм \cdot 400\ К} \approx 2{,}05\ л$$

Соотношение между давлением газа P, его объемом V, количеством вещества (газа) n и температурой T описывается уравнением Клапейрона—Менделеева (уравнение состояния идеального газа):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ или } P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \qquad (1.8.13)$$

где m — масса газа, M — его молярная масса, R — **универсальная газовая постоянная**, численное значение которой зависит от того, в каких единицах выражаются давление и объем газа:

Единицы измерения давления и объема	Численное значение и ед. измерения R
Па, $м^3$	8,314Дж/моль · К
атм, л	0,082 л · атм/моль · К
мм рт. ст., л	62,4 л · мм рт. ст./моль · К

При расчетах, связанных со смесями двух или нескольких газов, часто используют понятие **объемная доля газа в смеси**, которая обозначается буквой φ (фи):

$$\varphi\,(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})} \quad \text{или}$$

$$\varphi\,(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\% \qquad (1.8.14)$$

Например, объемные доли кислорода и азота в атмосферном воздухе равны приблизительно 21% и 78% соответственно.

Вопросы для контроля

1. Чем определяется объем газа — размером его молекул или расстояниями между ними?
2. Как формулируется закон Авогадро?
3. Как формулируется первое следствие из закона Авогадро?
4. Что называется молярным объемом?
5. Чему равны нормальная температура и нормальное давление?
6. Чему равен молярный объем любого газа при нормальных условиях?
7. Что называется относительной плотностью одного газа по другому газу?
8. Чему равна относительная плотность одного газа по другому газу?
9. По каким газам часто определяют относительные плотности других газов?
10. Каким уравнением выражается объединенный газовый закон?
11. Каким уравнением выражается соотношение между количеством, объемом, температурой и давлением газа?
12. Чему равна объемная доля данного газа в смеси с другими газами?

Задания для самостоятельной работы

1. Какой объем при нормальных условиях занимают: а) 20 г аргона Ar; б) 7,1 г хлора Cl_2; в) 40 г метана CH_4; г) 0,85 г аммиака NH_3; д) 1,4 кг азота N_2?
2. Чему равна масса: а) 1 л водорода H_2; б) 1 л кислорода O_2; в) 1 м^3 углекислого газа CO_2? (Объемы газов даны при нормальных условиях.)
3. Рассчитайте относительные плотности по водороду и по воздуху следующих газов: а) метана CH_4; б) кислорода O_2; в) хлороводорода HCl.

4. 10 г некоторого газа при н.у. занимают объем 5,6 л. Определите молярную и относительную молекулярную массу этого газа.
5. Определите молярную массу газа, относительная плотность которого: а) по водороду равна 32; б) по воздуху равна 2,45; в) по аргону Ar равна 0,43.
6. Сколько молекул содержится в 1,00 мл водорода при нормальных условиях?
7. Какой объем при н.у. занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?
8. На вопрос, какой объем займет 1 моль воды при нормальных условиях, получен ответ: 22,4 л. Правильный ли это ответ?
9. Сколько молекул углекислого газа находится в 1 л воздуха, если объемная доля CO_2 составляет 0,03% (условия нормальные)?
10. Определите объем, который занимают 0,07 кг азота N_2 при 21°С и давлении 142 кПа.

§ 1.9. Закон сохранения массы веществ. Химические уравнения

В 1748 г. М.В.Ломоносов* (Россия) и в 1789 г. А. Лавуазье (Франция) независимо друг от друга открыли закон сохранения массы веществ в химических реакциях. Этот закон формулируется так:

● **Масса всех веществ, которые вступают в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.**

Запишем схему реакции горения *метана* CH_4 в *кислороде* O_2. В результате этой реакции образуются *углекислый газ* CO_2 и *вода* H_2O:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1.9.1)$$

По закону сохранения массы:

$$m(CH_4) + m(O_2) = m(CO_2) + m(H_2O),$$

где $m(CH_4)$ и $m(O_2)$ — массы *метана* и *кислорода*, которые вступили в реакцию; $m(CO_2)$ и $m(H_2O)$ — массы *углекислого газа* и *воды*, образовавшиеся в результате реакции.

---

* Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) — великий русский ученый. Занимался исследованиями в области химии, физики, математики, астрономии и других наук. Был поэтом и художником. В 1755 г. основал Московский университет (ныне МГУ имени М.В. Ломоносова).

Сохранение массы веществ в химических реакциях объясняется тем, что число атомов каждого элемента до и после реакции не изменяется. В ходе химической реакции происходит только **перегруппировка атомов**. В реакции 1.9.1, например, в молекулах **исходных веществ** — CH_4 и O_2 — атом *углерода* соединяется с атомами *водорода*, а атомы *кислорода* — друг с другом; в молекулах **продуктов реакции** — CO_2 и H_2O — и атом *углерода*, и атомы *водорода* соединяются с атомами *кислорода*. Легко посчитать, что для сохранения числа атомов каждого элемента в данную реакцию должны вступать 1 молекула CH_4 и 2 молекулы O_2, а в результате реакции должны образоваться 1 молекула CO_2 и 2 молекулы H_2O:

$$\underset{\substack{\text{1 атом «C»,}\\\text{4 атома «H»,}\\\text{4 атома «O»}}}{CH_4 + 2O_2} = \underset{\substack{\text{1 атом «C»,}\\\text{4 атома «H»,}\\\text{4 атома «O»}}}{CO_2 + 2H_2O} \qquad (1.9.2)$$

Выражение 1.9.2 является **уравнением химической реакции**, или **химическим уравнением**.

Числа перед формулами веществ в уравнении реакции называются **коэффициентами**. В уравнении 1.9.2 коэффициенты перед формулами O_2 и H_2O равны 2; коэффициенты перед формулами CH_4 и CO_2 равны 1 (их обычно не записывают).

● **Химическое уравнение — это выражение химической реакции, в котором записаны формулы исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции, а также коэффициенты, показывающие число молекул каждого вещества.**

Если известна схема реакции, то для составления химического уравнения нужно **найти коэффициенты**.

Составим, например, уравнение реакции, которая выражается следующей схемой:

$$Al + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2$$

В левой части схемы атомы *водорода* и *хлора* входят в состав молекулы HCl в соотношении 1 : 1; в правой части схемы содержатся 3 атома *хлора* в составе молекулы $AlCl_3$ и 2 атома *водорода* в составе молекулы H_2. Наименьшее общее кратное чисел 3 и 2 равно 6.

Напишем коэффициент «6» перед формулой HCl, коэффициент «2» — перед формулой $AlCl_3$ и коэффициент «3» — перед формулой H_2:

$$Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

Так как теперь в правой части содержится 2 атома *алюминия*, напишем коэффициент «2» перед формулой Al в левой части схемы:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2 \qquad (1.9.3)$$

В результате мы получили уравнение данной реакции. Коэффициенты в химическом уравнении показывают не только число молекул, но и **число молей** исходных веществ и продуктов реакции. Например, уравнение 1.9.3 показывает, что в реакцию вступают 2 моля *алюминия* Al и 6 молей *хлороводорода* HCl, а в результате реакции образуются 2 моля *хлорида алюминия* $AlCl_3$ и 3 моля *водорода* H_2.

Проверим выполнение закона сохранения массы для данной реакции:

$M(Al) = 27$ г/моль
$M(HCl) = 36{,}5$ г/моль
$M(AlCl_3) = 133{,}5$ г/моль
$M(H_2) = 2$ г/моль

$2Al$	+	$6HCl$	=	$2AlCl_3$	+	$3H_2$
2 моль		6 моль		2 моль		3 моль
$2 \cdot 27 = 54$ г		$6 \cdot 36{,}5 = 219$ г		$2 \cdot 133{,}5 = 267$ г		$3 \cdot 2 = 6$ г

$$54 \text{ г} + 219 \text{ г} = 267 \text{ г} + 6 \text{ г}$$
$$273 \text{ г} = 273 \text{ г}$$

По уравнениям реакций можно производить различные расчеты.

Типовая задача № 1.
Какая масса воды образуется при сгорании 1 г *глюкозы* $C_6H_{12}O_6$, если реакция протекает по схеме:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O?$$

Решение:
Составим уравнение данной реакции:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$

Запишем информацию, которую дает это уравнение:

$C_6H_{12}O_6$	+	$6O_2$	=	$6CO_2$	+	$6H_2O$
1 моль						6 моль
180 г						$6 \cdot 18 = 108$ г

Следовательно:
при сгорании 180 г $C_6H_{12}O_6$ образуется 108 г H_2O;
при сгорании 1 г $C_6H_{12}O_6$ образуется x г H_2O.
Отсюда:

$$x = \frac{1\text{ г} \cdot 108\text{ г}}{180\text{ г}} = 0{,}6\text{ г}$$

Ответ: при сгорании 1 г *глюкозы* образуется 0,6 г *воды*.

Типовая задача № 2.
Какая масса *магния* Mg вступает в реакцию с *серной кислотой* H_2SO_4, если в результате реакции выделяется 5,6 л *водорода* H_2 при н. у.?
Решение:
Запишем уравнение реакции и ту информацию, которую оно дает:

$$\underset{\substack{1\text{ моль}\\24\text{ г}}}{Mg} + H_2SO_4 = MgSO_4 + \underset{\substack{1\text{ моль}\\22{,}4\text{ л}}}{H_2}\uparrow$$

22,4 л H_2 выделяется, если в реакцию вступают 24 г Mg;
5,6 л H_2 выделяется, если в реакцию вступает x г Mg.
Отсюда:

$$x = \frac{5{,}6\text{ г} \cdot 24\text{ г}}{22{,}4\text{ г}} = 6\text{ г}$$

Ответ: 5,6 л *водорода* выделяется, если в реакцию вступают 6 г магния.

Вопросы для контроля

1. Как называется закон, который открыли Ломоносов и Лавуазье?
2. Как формулируется закон сохранения массы веществ?
3. Чем объясняется сохранение массы веществ в химических реакциях?
4. Что такое химическое уравнение?
5. Как называются числа перед формулами веществ в химических уравнениях?
6. Что показывают коэффициенты перед формулами веществ в уравнении химической реакции?

Задания для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения реакций, которые выражаются следующими схемами:
   а) $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$;
   б) $Al + S \rightarrow Al_2S_3$;
   в) $N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3$;
   г) $C_3H_7OH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$;
   д) $Li_3N + H_2O \rightarrow NH_3 + LiOH$;
   е) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
2. При взаимодействии *аммиака* NH_3 с *металлическим натрием* Na образуется *амид натрия* $NaNH_2$ и выделяется *водород* H_2. Составьте химическое уравнение данной реакции.

3. *Фосфид кальция* Ca_3P_2 вступает в реакцию с *водой*, в результате образуются газ *фосфин* PH_3 и *гидроксид кальция* $Ca(OH)_2$. Какую массу $Ca(OH)_2$ и какой объем PH_3 (н. у.) можно получить из 9,1 г Ca_3P_2?
4. Сколько граммов *сульфида серебра* Ag_2S можно получить по реакции:

$$2Ag + S = Ag_2S,$$

если имеется смесь 10 г *серебра* и 1 г *серы*? Какое вещество содержится в этой смеси в избытке?
5. Определите массу соли и объем-водорода (н. у.), которые получаются при взаимодействии 1,5 моль алюминия с избытком серной кислоты по реакции, выражаемой следующей схемой:

$$Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2 \uparrow.$$

§ 1.10. Вывод химических формул. Расчеты по химическим формулам и уравнениям

Изучая § 1.4, вы уже познакомились с тем, как рассчитываются массовые доли элементов в сложных веществах по формулам этих веществ. Однако в химической практике нередко возникает и обратная задача — **установление формулы вещества по массовым долям элементов, входящих в его состав.** Прежде чем рассматривать методику решения задач такого типа, следует познакомиться с понятием **эмпирическая формула вещества.** Все те формулы веществ, с которыми вы встречались при изучении предыдущих параграфов, называются **молекулярными формулами.** Как вы уже знаете, эти формулы показывают качественный и количественный состав молекул (т. е. какие элементы и сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы). Например, молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$ показывает, что одна молекула ее состоит из 6 атомов углерода, 12 атомов водорода и 6 атомов кислорода. Соотношение чисел этих атомов 6 : 12 : 6 = 1 : 2 : 1, т. е. на 1 атом углерода в молекуле глюкозы приходится 2 атома водорода и один атом кислорода. Если мы запишем эти наименьшие целые числа, показывающие количественное отношение атомов в молекуле, в качестве индексов, то получим так называемую **эмпирическую формулу глюкозы:** CH_2O.

Таким образом:

Эмпирическая формула любого вещества — это формула, которая выражает простейшее целочисленное отношение атомов элементов, содержащихся в данном веществе.

Эмпирические формулы иногда называют также **простейшими формулами.**

Для вывода эмпирической формулы вещества достаточно знать его количественный состав (массовые доли элементов).

Типовая задача № 1.

Найти эмпирическую формулу оксида марганца Mn_xO_y, содержащего 63,2% марганца.

Решение:

Атомные массы марганца и кислорода равны соответственно 55 и 16. Поэтому массы марганца и кислорода в составе оксида относятся как $55x : 16y$. Массовая доля марганца равна 63,2%, массовая доля кислорода равна

$$100\% - 63{,}2\% = 36{,}8\%.$$

Следовательно: $55x : 16y = 63{,}2 : 36{,}8$,

откуда $x : y = \frac{63{,}2}{55} : \frac{36{,}8}{16} = 1{,}15 : 2{,}3.$

Чтобы выразить полученное отношение целыми числами, разделим оба его члена на меньший из них:

$$x : y = \frac{1{,}15}{1{,}15} : \frac{2{,}3}{1{,}15} = 1 : 2$$

Таким образом, эмпирическая (простейшая) формула оксида марганца: MnO_2.

Типовая задача № 2.

Найти эмпирическую формулу вещества, содержащего 43,4% натрия, 11,3% углерода и 45,3% кислорода.

Решение:

Пусть числа атомов натрия, углерода и кислорода в эмпирической формуле равны соответственно x, y и z— $Na_xC_yO_z$. Атомные массы Na, C и O равны 23, 12 и 16.

$$23x : 12y : 16z = 43{,}4 : 11{,}3 : 45{,}3,$$

$$x : y : z = \frac{43{,}4}{23} : \frac{11{,}3}{12} : \frac{45{,}3}{16} = 1{,}88 : 0{,}94 : 2{,}82,$$

$$x : y : z = \frac{1{,}88}{0{,}94} : \frac{0{,}94}{0{,}94} : \frac{2{,}82}{0{,}94} = 2 : 1 : 3.$$

Эмпирическая формула данного вещества: Na_2CO_3.

Для нахождения молекулярной (или истинной) формулы вещества необходимо, кроме состава вещества, знать его молекулярную массу. Она может быть приведена в условии задачи или ее можно рассчитать по имеющимся в условии данным.

Типовая задача № 3.

Аскорбиновая кислота (витамин С) имеет молекулярную массу 176 и содержит 40,91% углерода, 4,55% водорода и 54,54% кислорода. Найдите молекулярную формулу этой кислоты.

Решение:

$C_xH_yO_z$

$$x : y : z = \frac{40,91}{12} : \frac{4,55}{1} : \frac{54,54}{16} = 3,41 : 4,55 : 3,41,$$

$$x : y : z = \frac{3,41}{3,41} : \frac{4,55}{3,41} : \frac{3,41}{3,41} = 1 : 1,32 : 1$$

Поскольку индексы не могут быть дробными числами, поэтому умножаем все члены последнего отношения на 3 и получаем:

$$x : y : z = 3 : 4 : 3$$

Следовательно, аскорбиновая кислота имеет эмпирическую формулу $C_3H_4O_3$. Молекулярная масса, соответствующая этой формуле, равна $M_r(C_3H_4O_3) = 12 \cdot 3 + 1 \cdot 4 + 16 \cdot 3 = 88$.

По условию задачи известно, что молекулярная масса аскорбиновой кислоты в 2 раза больше (176 : 88 = 2). Следовательно, все индексы в эмпирической формуле нужно умножить на 2, и в результате мы получим молекулярную формулу аскорбиновой кислоты: $C_6H_8O_6$.

Типовая задача № 4.

Найти молекулярную формулу газообразного вещества, содержащего 93,75% углерода и 6,25% водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

Решение: C_xH_y

$$x : y = \frac{93,75}{12} : \frac{6,25}{1} = 7,81 : 6,25 = 1,25 : 1 = 5 : 4.$$

Эмпирическая формула C_5H_4.

$$M_r(C_5H_4) = 12 \cdot 5 + 1 \cdot 4 = 64$$

Определим истинную молекулярную массу вещества, исходя из его плотности по воздуху:

$$M_r(C_xH_y) = 29 \cdot D_{возд.} = 29 \cdot 4,41 \approx 128$$

Таким образом, истинная молекулярная масса вещества в два раза больше вычисленной по его эмпирической формуле. Следовательно, молекулярная формула вещества: $C_{10}H_8$.

Для многих веществ эмпирические и молекулярные формулы совпадают. Например, формулы веществ, выведенные в типовых задачах №1 и №2, являются одновременно и эмпирическими, и молекулярными.

Большинство задач в курсе химии связано **с расчетами по химическим уравнениям.** Рассмотрим различные типы таких задач на конкретных примерах.

Если в условии задачи даются массы или объемы двух исходных веществ, то начинать решение этой задачи следует с выяснения того, какое исходное вещество дано в избытке, а какое — в недостатке.

Типовая задача № 5.
Смешали 7,3 г HCl с 4,0 г NH_3. Сколько граммов NH_4Cl образуется? Уравнение реакции: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.
Решение: Определяем, какое вещество находилось в избытке, какое — в недостатке. Для этого рассчитаем данное число молей HCl и NH_3:

$$n(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)} = \frac{7,3\ г}{36,5\ г/моль} = 0,2\ моль$$

$$n(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{4,0\ г}{17\ г/моль} \approx 0,24\ моль$$

Уравнение реакции показывает, что 1 моль HCl взаимодействует с 1 моль NH_3, значит 0,2 моль HCl взаимодействуют с 0,2 моль NH_3. Таким образом, 0,04 моль NH_3 останутся непрореагировавшими, NH_3 дан в избытке. Расчет следует вести по веществу, данному в недостатке, т. е. по HCl:

1 моль HCl дает 1 моль NH_4Cl;

0,2 моль HCl дает x моль NH_4Cl;

$x = 0,2$ моль $NH_4Cl = n(NH_4Cl)$

Рассчитаем молекулярную массу NH_4Cl:
$M_r(NH_4Cl) = 14 + 4 + 35,5 = 53,5 \rightarrow M(NH_4Cl) = 53,5$ г/моль.
Рассчитаем, сколько граммов NH_4Cl образуется в результате реакции:

$$m(NH_4Cl) = n(NH_4Cl) \cdot M(NH_4Cl) =$$

$$= 0,2\ моль \cdot 53,5\ г/моль = 10,7\ г$$

Достаточно часто при протекании химических реакций происходят «потери» веществ или имеет место неполное превращение исходных веществ в продукты реакции, в результате чего практически образующаяся масса (объем) того или иного продукта реакции оказы-

вается меньше, чем теоретически рассчитанная по уравнению реакции. В этом случае говорят о практическом выходе, или просто выходе продукта реакции, который обозначается греческой буквой η (эта):

$$\eta = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}}(100\%) \text{ или } \eta = \frac{V_{практ.}}{V_{теор.}}(100\%),$$

где $m_{практ.}$ — практически образующаяся масса продукта, $m_{теор.}$ — теоретически рассчитанная масса продукта; $V_{практ.}$ и $V_{теор.}$ — соответствующие объемы продукта реакции. Рассчитав по уравнению реакции массу (объем) продукта и зная его выход, можно определить, какая масса (объем) продукта реально образуется:

$$m_{практ.} = m_{теор.} \cdot \eta \quad \text{или} \quad V_{практ.} = V_{теор.} \cdot \eta$$

Если в условии задачи выход продукта реакции не указан, предполагается, что реакция протекает **количественно**, т. е. согласно стехиометрическим расчетам.

Типовая задача № 6.
При разложении 42 г карбоната магния $MgCO_3$ по уравнению:

$MgCO_3 \xrightarrow{t^\circ} MgO + CO_2\uparrow$ образовалось 19 г оксида магния MgO. Чему равен выход MgO?

Решение: Определяем молярные массы $MgCO_3$ и MgO:
$M_r(MgCO_3) = A_r(Mg) + A_r(C) + 3A_r(O) = 24 + 12 + 3 \cdot 16 = 84$;
$M(MgCO_3) = 84$ г/моль;
$M_r(MgO) = A_r(Mg) + A_r(O) = 24 + 16 = 40$;
$M(MgO) = 40$ г/моль.
Теоретически ожидаемую массу MgO вычисляем на основе химического уравнения из пропорции:
из 84 г $MgCO_3$ образуется 40 г MgO;
из 42 г $MgCO_3$ образуется x г MgO.

$$x = \frac{40 \cdot 42}{84} = 20 \text{ г}$$

Принимая 20 г MgO за 1 (или 100%), определяем выход MgO:

$$\eta = \frac{m_{практ.}}{m_{теор.}} = \frac{19 \text{ г}}{20 \text{ г}} = 0{,}95\,(95\%)$$

Для проведения химических реакций во многих случаях берутся не чистые вещества, а вещества, содержащие те или иные примеси. Массовая доля чистого вещества (или массовая доля примесей) указывается

в условии задачи или определяется по имеющимся в условии данным.

Типовая задача № 7.

Какой объем углекислого газа CO_2 (н. у.) может быть получен при разложении 10 г мела, содержащего 97% карбоната кальция $CaCO_3$? Уравнение реакции:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

На примере этой задачи покажем, как следует оформлять решение задач.

Дано:
m(мела) = 10 г
$\omega\%(CaCO_3)$ = 97%

Найти:
$V(CO_2)$ н. у.

Решение:

1. Рассчитаем массу $CaCO_3$ в 10 г мела, содержащего примеси:

$$\omega\%(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{m(\text{мела})} \cdot 100\%$$

$$m(CaCO_3) = \frac{m(\text{мела}) \cdot m(CaCO_3)}{100\%} =$$

$$= \frac{10\ \text{г} \cdot 97\%}{100\%} = 9{,}7\ \text{г}$$

2. По уравнению реакции рассчитаем объем образующегося углекислого газа:

$$\underset{1\ \text{моль}}{CaCO_3} \xrightarrow{t^\circ} CaO + \underset{1\ \text{моль}}{CO_2}$$

$M(CaCO_3) = 100$ г/моль; $V_M(CO_2) = 22{,}4$ л/моль.

Из 100 г $CaCO_3$ образуется 22,4 л CO_2;

из 9,7 г $CaCO_3$ образуется x л CO_2

$$x = \frac{9{,}7 \cdot 22{,}4}{100} \approx 2{,}17\ \text{л}$$

Ответ: $V(CO_2) \approx 2{,}17$ л

В заключение рассмотрим решение комбинированной задачи, включающей несколько рассмотренных выше усложняющих элементов.

Типовая задача № 8.

При взаимодействии 5 г технического алюминия (процент примесей равен 2%) с соляной кислотой*, содержащей 22 г HCl, выделилось 5,4 л водорода при н. у. Каков выход водорода в этой реакции? Схема реакции:

$$Al + HCl \rightarrow AlCl_3 + H_2 \uparrow$$

* Соляная кислота — водный раствор HCl.

Дано:	Решение:
m (техн. Al) = 5 г ω% (примесей) = 2% m(HCl) = 22 г $V(H_2)$ н. у. = 5,4 л	1. Определим массу чистого алюминия в техническом алюминии: ω%(Al) = 100% − ω%(примесей) = = 100% − 2% = 98%,
Найти: $\eta(H_2)$	

$$m(\text{Al}) = \frac{m(\text{техн. Al}) \cdot \omega\%(\text{Al})}{100\%} =$$

$$= \frac{5 \cdot 98}{100} = 4{,}9 \text{ г}$$

2. Составим уравнение реакции:

$$\underset{2 \text{ моль}}{2\text{Al}} + \underset{6 \text{ моль}}{6\text{HCl}} = 2\text{AlCl}_3 + \underset{3 \text{ моль}}{3\text{H}_2}\uparrow$$

3. Рассчитаем данное число молей Al и HCl:
M(Al) = 27 г/моль; M(HCl) = 36,5 г/моль

$$n(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{\text{M(Al)}} = \frac{4{,}9 \text{ г}}{27 \text{ г/моль}} \approx 0{,}18 \text{ моль}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{\text{M(HCl)}} = \frac{22}{36{,}5 \text{ г/моль}} \approx 0{,}6 \text{ моль}$$

4. Определим, какое из исходных веществ — Al или HCl — дано в недостатке. По уравнению реакции:

2 моль Al взаимодействует с 6 моль HCl;

0,18 моль Al взаимодействут с x моль HCl

$$x = \frac{0{,}18 \cdot 6}{2} = 0{,}54 \text{ моль HCl}$$

Таким образом, необходимое число молей HCl меньше данного (0,6 моль), т. е. HCl дан в избытке, а Al — в недостатке. Расчет ведем по алюминию.

5. Теоретически ожидаемый объем H_2 вычислим на основе химического уравнения из пропорции:

2 моль Al дает 3 моль H_2;

0,18 моль Al дает x моль H_2

$$x = \frac{0{,}18 \cdot 3}{2} = 0{,}27 \text{ моль} = n(\text{H}_2)$$

$$V(\text{H}_2) = V_M \cdot n(\text{H}_2) = 22{,}4 \text{ л/моль} \cdot 0{,}27 \text{ моль} \approx 6{,}0 \text{ л}$$

6. Рассчитаем выход водорода в данной реакции:

$$\eta(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{практ.}}(\text{H}_2)}{V_{\text{теор.}}(\text{H}_2)} = \frac{5{,}4 \text{ л}}{6{,}0 \text{ л}} = 0{,}9 \ (90\%)$$

Ответ: $\eta(H_2)$ = 90%.

Задания для самостоятельной работы

1. Определите эмпирическую формулу соединения алюминия с углеродом, в котором массовая доля алюминия равна 75%.
2. Определите эмпирическую формулу соединения, в состав которого входят калий (массовая доля 24,7%), марганец (массовая доля 34,8%) и кислород (массовая доля 40,5%).
3. Вещество содержит азот (массовая доля 82,36%) и водород. Молярная масса его равна 17 г/моль. Найдите молекулярную формулу этого вещества.
4. Молекулярная масса вещества 34. Состав вещества: 5,9% H, 94,1% O. Установите его молекулярную формулу.
5. Газообразное вещество содержит 85,7% углерода и 14,3% водорода. Плотность этого вещества по водороду равна 14. Какова молекулярная формула вещества?
6. Фосфид кальция Ca_3P_2 реагирует с водой с образованием фосфина PH_3 и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Составьте уравнение этой реакции. Сколько граммов фосфина можно получить из 1,75 г Ca_3P_2?
7. Вычислите объем аммиака NH_3 при н. у., который получается при нагревании смеси NH_4Cl массой 160,5 г и избыточного количества $Ca(OH)_2$. Реакция идет по уравнению

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \overset{t^\circ}{=\!=} CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

8. В ходе реакции $Fe_2O_3 + 3C \overset{t^\circ}{=\!=} 2Fe + 3CO$ из 32 г Fe_2O_3 образовалось 20,81 г железа. Вычислите выход железа (в %).
9. Какая масса фосфорной кислоты H_3PO_4 получится из 500 г фосфорита, содержащего 70% фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$? Реакция протекает по схеме:

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + CaSO_4$$

10. Хлорид алюминия $AlCl_3$ можно получить, пропуская газообразный хлороводород HCl над алюминиевой стружкой:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow.$$

Вычислите массу исходных и полученных веществ, зная, что в результате реакции выделилось 3,36 л водорода. Сколько объемов HCl требуется для получения 5 объемов водорода?

Раздел 2

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. СОСТАВ, НОМЕНКЛАТУРА И ГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ

В этом разделе рассматриваются важнейшие классы неорганических веществ, к которым относятся оксиды, основания, амфотерные гидроксиды, кислоты и соли. Подробно описаны состав и номенклатура представителей каждого из этих классов веществ, приводятся правила составления их графических формул.

В данном разделе не рассматриваются свойства и способы получения неорганических веществ. Эти вопросы излагаются после разделов, посвященных изучению периодического закона Д. И. Менделеева, строения атома, химической связи, сущности окислительно-восстановительных реакций, теории электролитической диссоциации. Знание этих разделов является необходимым для глубокого и осознанного изучения свойств веществ.

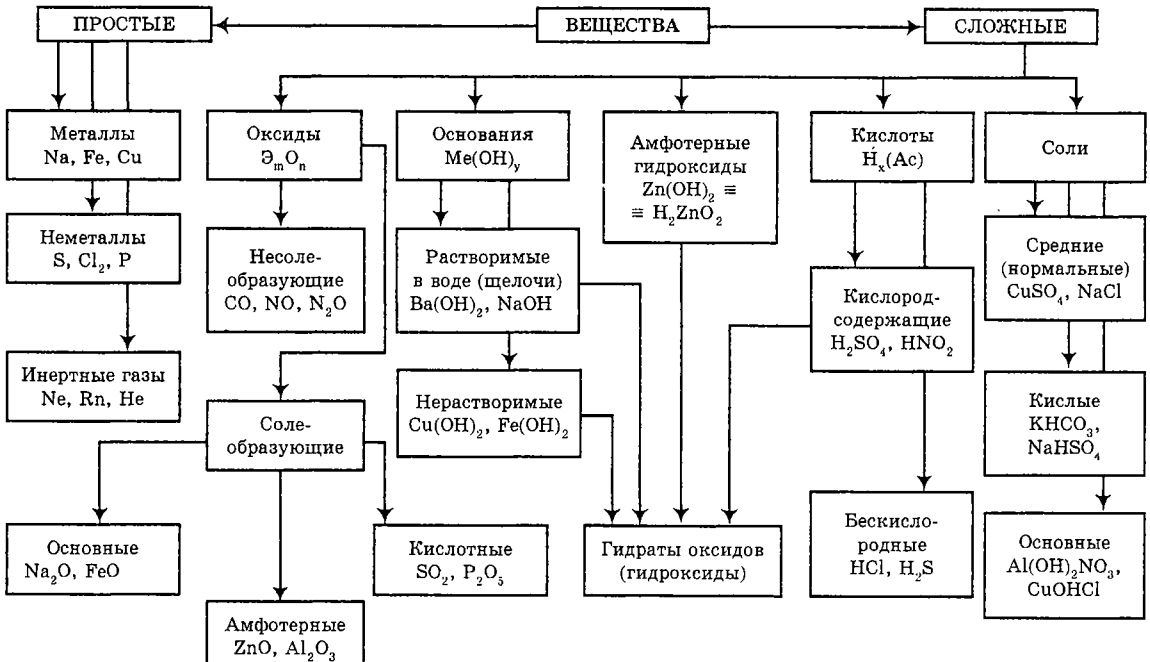
§ 2.1. Важнейшие классы неорганических веществ

В настоящее время известно более 100 тысяч неорганических веществ. Все неорганические вещества можно разделить на классы. Каждый класс объединяет вещества, сходные по составу и по свойствам (табл. 5).

Все неорганические вещества делятся на **простые** и **сложные**.

Таблица 5

Важнейшие классы неорганических веществ



Простые вещества подразделяются на **металлы, неметаллы и инертные газы***.

Важнейшими классами сложных неорганических веществ являются: **оксиды, основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, соли.**

● **Оксиды** — это соединения двух элементов, один из которых кислород. Общая формула оксидов:

$$Э_mO_n,$$

где m — число атомов элемента Э; n — число атомов кислорода.

Примеры оксидов: K_2O, CaO, SO_2, P_2O_5

● **Основания** — это сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксидных групп $-OH$. Общая формула оснований:

$$Me(OH)_y,$$

где y — число гидроксидных групп, равное валентности металла Me.

Примеры оснований: $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Co(OH)_3$

● **Кислоты** — это сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла. Общая формула кислот:

$$H_x(Ac),$$

где Ac — кислотный остаток (от англ. acid— кислота); x — число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка.

Примеры кислот: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4

● **Амфотерные гидроксиды** — это сложные вещества, которые имеют свойства кислот и свойства оснований. Поэтому формулы амфотерных гидроксидов можно записывать в форме оснований и в форме кислот.

Примеры амфотерных гидроксидов:

$$\underset{\text{форма оснований}}{Zn(OH)_2} \equiv \underset{\text{форма кислот}}{H_2ZnO_2}$$

$$Al(OH)_3 \equiv H_3AlO_3$$

---

* В настоящее время инертные газы чаще называют благородными и относят к неметаллам, так как для многих из них был синтезирован ряд химических соединений.

● **Соли** — это продукты замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или это продукты замещения гидроксидных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Например:

$$\underset{\text{(кислота)}}{HCl} \xrightarrow[\text{атомом металла Na}]{\text{Замещение атома водорода H}} \underset{\text{(соль)}}{NaCl}$$

$$\underset{\text{(основание)}}{Ca(OH)_2} \xrightarrow[\text{кислотными остатками} — NO_3]{\text{Замещение гидроксидных групп} — OH} \underset{\text{(соль)}}{Ca(NO_3)_2}$$

Состав нормальных солей выражается общей формулой:

$$Me_x(Ac)_y,$$

где x — число атомов металла; y — число кислотных остатков.

Примеры солей: K_3PO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$

Вопросы для контроля

1. Назовите важнейшие классы сложных неорганических веществ.
2. Что такое оксиды? Приведите примеры.
3. Что такое основания? Приведите примеры.
4. Что такое кислоты? Приведите примеры.
5. Что такое амфотерные гидроксиды? Приведите примеры.
6. Что такое соли? Приведите примеры.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите формулы 5 оксидов, 5 оснований, 5 солей (при выполнении задания не повторяйте те примеры, которые приведены в тексте занятия).
2. Классифицируйте следующие сложные неорганические вещества: NaCl, H_2SO_4, $Zn(OH)_2$, CaO, P_2O_5, $HMnO_4$, KOH, $Cu(NO_3)_2$, HCl, Al_2O_3, $Cu(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$.

§ 2.2. Номенклатура, классификация и графические формулы оксидов

Номенклатура

Название оксида = «*Оксид*» + *Название элемента* (в род. пад.) + *Валентность элемента* (римскими цифрами)

Например: CO — оксид углерода (II) — (читается: «оксид углерода два»); CO_2 — оксид углерода (IV); Fe_2O_3 — оксид железа (III).

Если элемент имеет постоянную валентность, ее в названии оксида не указывают. Например: Na_2O — оксид натрия; Al_2O_3 — оксид алюминия.

Классификация

Все оксиды делятся на **солеобразующие** и **несолеобразующие**, или **индифферентные** (см. табл. 5).

Несолеобразующие (индифферентные) оксиды — это оксиды, которые не образуют солей при взаимодействии с кислотами и основаниями. Их немного. Запомните четыре несолеобразующих оксида: CO, SiO, N_2O, NO.

Солеобразующие оксиды — это оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или основаниями. Например:

$$\underset{\text{Оксид}}{Na_2O} + \underset{\text{Кислота}}{2HCl} = \underset{\text{Соль}}{2NaCl} + H_2O$$

$$\underset{\text{Оксид}}{SO_3} + \underset{\text{Основание}}{2NaOH} = \underset{\text{Соль}}{Na_2SO_4} + H_2O$$

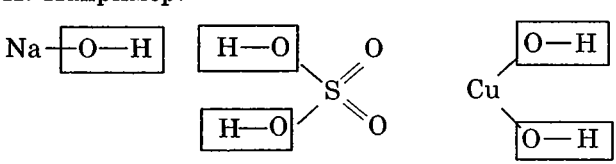
Многие солеобразующие оксиды взаимодействуют с водой. Продукты взаимодействия оксидов с водой называются **гидратами оксидов** (или **гидроксидами**). Например:

$$\underset{\text{Оксид}}{Na_2O} + H_2O = \underset{\text{Гидроксид}}{2NaOH}$$

$$\underset{\text{Оксид}}{SO_3} + H_2O = \underset{\text{Гидроксид}}{H_2SO_4}$$

Некоторые оксиды с водой не взаимодействуют, но им соответствуют гидроксиды, которые можно получить косвенным (непрямым) путем.

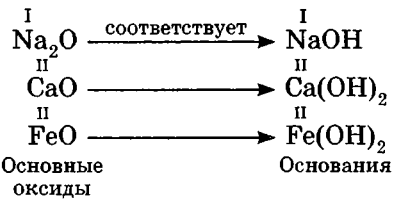
Любой гидроксид содержит гидроксидные группы —OH. Например:



Гидроксиды могут быть **основаниями** ($NaOH$, $Cu(OH)_2$) или **кислотами** (H_2SO_4, H_3PO_4). Некоторые гидроксиды являются **амфотерными** ($Zn(OH)_2 \equiv H_2ZnO_2$).

В зависимости от характера соответствующих гидроксидов все солеобразующие оксиды делятся на три типа: основные, кислотные, амфотерные.

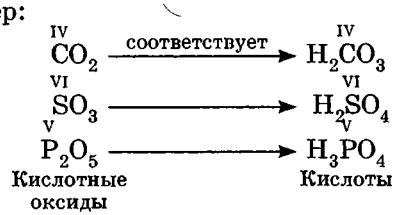
● **Основные оксиды** — это оксиды, гидраты которых являются **основаниями**. Например:



Все основные оксиды являются оксидами **металлов**.

● **Кислотные оксиды** — это оксиды, гидраты которых являются **кислотами**.

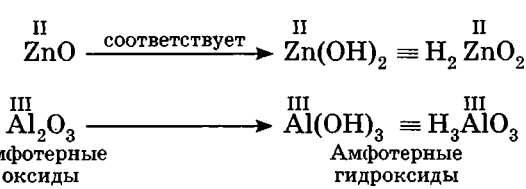
Например:



Большинство кислотных оксидов являются **оксидами неметаллов**. Кислотными оксидами являются также оксиды некоторых металлов с высокой валентностью. Например:

$$\overset{VI}{CrO_3},\ \overset{VI}{Mn_2O_7}$$

● **Амфотерные оксиды** — это оксиды, которым соответствуют амфотерные гидроксиды. Например:



Все амфотерные оксиды являются **оксидами металлов.**

Следовательно, **неметаллы** образуют только **кислотные оксиды**; **металлы** образуют все **основные**, все **амфотерные** и некоторые **кислотные** оксиды.

Все оксиды *одновалентных металлов* (Na_2O, K_2O, Cu_2O и др.) являются **основными**. Большинство оксидов *двухвалентных металлов* (CaO, BaO, FeO и др.) также являются **основными**. Исключения: BeO, ZnO, PbO, SnO, которые являются амфотерными. Большинство оксидов *трех-* и *четырехвалентных металлов* являются **амфотерными:**

$$\overset{III}{Al_2O_3},\ \overset{III}{Cr_2O_3},\ \overset{III}{Fe_2O_3},\ \overset{IV}{PbO_2},\ \overset{IV}{SnO_2}\ \text{и др.}$$

Оксиды металлов с *валентностью V, VI, VII* являются **кислотными:**

$$\overset{V}{Sb_2O_5},\ \overset{VI}{CrO_3},\ \overset{VII}{Mn_2O_7},\ \text{и др.}$$

Металлы с переменной валентностью могут образовывать оксиды всех трех типов. Например:

$\overset{II}{CrO}$ — основный оксид, $\overset{III}{Cr_2O_3}$ — амфотерный оксид, $\overset{VI}{CrO_3}$ — кислотный оксид.

Графические формулы

В оксидах атомы кислорода связаны только с атомами другого элемента и не связаны друг с другом. Например:

$\overset{IV\ II}{CO_2}$	O=C=O
$\overset{III\ II}{Al_2O_3}$	O=Al—O—Al=O
$\overset{V\ II}{P_2O_5}$	O=P—O—P=O ‖ ‖ O O

Вопросы для контроля

1. На какие два типа делятся все оксиды?
2. Что такое несолеобразующие оксиды? Приведите примеры.
3. Что такое солеобразующие оксиды? Приведите примеры.

4. Что такое гидраты оксидов (гидроксиды)? Приведите примеры.
5. На какие типы делятся солеобразующие оксиды?
6. Что такое основные оксиды? Приведите примеры.
7. Что такое кислотные оксиды? Приведите примеры.
8. Что такое амфотерные оксиды? Приведите примеры.
9. Какие оксиды образуют неметаллы?
10. Какие элементы — металлы или неметаллы — образуют основные и амфотерные оксиды?

Упражнения для самостоятельной работы,

1. Классифицируйте следующие солеобразующие оксиды: SO_2, K_2O, N_2O_5, Al_2O_3, FeO, BaO, MnO_2, Mn_2O_7, P_2O_3, Ag_2O.
2. Назовите следующие оксиды: а) N_2O_3, б) ZnO, в) CuO, г) PbO_2, д) Mn_2O_3, е) MgO, ж) P_2O_5, з) Cl_2O_7, и) SiO_2, к) SO_3, л) K_2O, м) Fe_2O_3.
3. Напишите молекулярные и графические формулы следующих оксидов: а) оксид ртути (II), б) оксид хлора (V), в) оксид марганца (VI), г) оксид серы (IV), д) оксид калия, е) оксид железа (II), ж) оксид серебра (I), з) оксид свинца (IV), и) оксид олова (II), к) оксид никеля (II), л) оксид йода (VII).
4. Напишите формулы оксидов, которым соответствуют следующие основания: $Mg(OH)_2$, $LiOH$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Cu(OH)_2$.
5. Напишите формулы оснований, которые соответствуют следующим оксидам: NiO, K_2O, Co_2O_3, CuO, Cs_2O.

§ 2.3. Номенклатура, классификация и графические формулы оснований

Номенклатура

Название основания = «*Гидроксид*» + *Название металла* (в род. пад.) + *Валентность элемента* (римскими цифрами)

Например: $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа (II), $Fe(OH)_3$ — гидроксид железа (III), $NaOH$ — гидроксид натрия, $Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция.

Классификация

а) **По числу гидроксидных групп в молекуле.** Количество гидроксидных групп в молекуле основания зависит от валентности металла и определяет кислотность основания. (Следует помнить, что валентность гидроксидной группы равна I).

Основания делятся на:

— **однокислотные**, молекулы которых содержат одну гидроксидную группу: NaOH, KOH, LiOH и др.;

— **двухкислотные**, молекулы которых содержат две гидроксидные группы: $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ и др.;

— **трехкислотные**, молекулы которых содержат три гидроксидные группы: $Ni(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ и др.

Двух- и трехкислотные основания называются **многокислотными.**

б) **По растворимости в воде** основания делятся на:

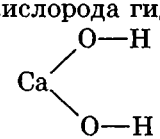
— **растворимые**: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$;

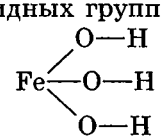
— **нерастворимые**: $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др.

Растворимые в воде основания называются **щелочами.**

Графические формулы

В молекуле основания атом металла соединяется с атомами кислорода гидроксидных групп. Например:





Вопросы для контроля

1. Что определяет кислотность основания?
2. На какие группы делятся основания по кислотности? Приведите примеры.
3. На какие группы делятся основания по растворимости в воде? Приведите примеры.
4. Что называется щелочами?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Классифицируйте следующие основания по кислотности: RbOH, $Fe(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_3$, TlOH.
2. Напишите названия и графические формулы следующих оснований: а) $Mg(OH)_2$, б) KOH, в) $Ni(OH)_2$, г) $Cu(OH)_2$, д) $Hg(OH)_2$, е) $Ca(OH)_2$, ж) $Pt(OH)_2$, з) $Mn(OH)_3$.
3. Среди следующих соединений найдите основания и назовите их: HNO_2, NaOH, HCl, $Hg(OH)_2$, P_2O_5, $NaHCO_3$, Mn_2O_7, CH_3COOH, $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $Al(OH)_2Cl$, $Ra(OH)_2$.

§ 2.4. Классификация, номенклатура и графические формулы кислот. Понятие об амфотерных гидроксидах

КИСЛОТЫ

Атомы водорода в молекулах кислот могут замещаться атомами металла, в результате чего образуются соли:

$$\underset{\text{Кислота}}{H(Ac)} \xrightarrow[\text{атомами металла Me}]{\text{Замещение атомов H}} \underset{\text{Соль}}{Me_x(Ac)_y}$$

Кислотные остатки Ac входят в состав кислот и в состав солей. Валентность кислотного остатка определяется числом атомов водорода (x) в молекуле кислоты. Например:

Кислота	Кислотный остаток (Ac)	Валентность Ac
HNO_3	$-NO_3$	I
H_2S	$=S$	II
H_3PO_4	$\equiv PO_4$	III

Классификация

а) **По основности.**

Основность кислоты — это **число атомов водорода**, которые в молекуле кислоты могут замещаться **атомами металла**.

По основности кислоты делятся на:

— **одноосновные**, молекулы которых содержат один атом водорода: HCl, HNO_3, HCN и др.;

— **двухосновные**, молекулы которых содержат два атома водорода: H_2S, H_2SO_4, H_2CO_3 и др.;

— **трехосновные**, молекулы которых содержат три атома водорода: H_3PO_4, H_3BO_3, H_3AsO_4 и др.;

— **четырехосновные**: $H_4P_2O_7$ и др.

Кислоты, молекулы которых содержат два и более атомов водорода, называются **многоосновными**.

б) **По содержанию атомов кислорода в молекуле** кислоты делятся на:

— **бескислородные**, молекулы которых не содержат атомов кислорода: HCl, HBr, HCN, H_2S и др.;

— **кислородсодержащие**, молекулы которых содержат атомы кислорода: HNO_3; H_2SO_4, H_3PO_4 и др.

Кислородсодержащие кислоты называются **оксокислотами**. Оксокислоты являются гидратами кислотных оксидов, т. е. продуктами соединения кислотных оксидов с водой. Например:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Кислотные оксиды — Оксокислоты

Элемент, атомы которого вместе с атомами водорода и кислорода образуют молекулу оксокислоты, называется **кислотообразующим элементом**. Например, в кислотах HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4 кислотообразующими элементами являются соответственно N, P, S.

Валентность кислотообразующего элемента равна разности между суммой валентностей атомов кислорода и суммой валентностей атомов водорода.

Например:

а) $\overset{I}{H_2}\overset{x}{S}\overset{II}{O_4}$

Сумма валентностей атомов кислорода равна $2 \cdot 4 = 8$. Сумма валентностей атомов водорода равна $1 \cdot 2 = 2$. Валентность серы равна: $x = 8 - 2 = 6$;

$$\overset{VI}{H_2SO_4}$$

б) $\overset{I}{H_3}\overset{x}{P}\overset{II}{O_4}$; $x = 2 \cdot 4 - 1 \cdot 3 = 5$; $\overset{V}{H_3PO_4}$

Номенклатура

а) Бескислородные кислоты

Название бескислородной кислоты = *Название элемента* + *соединительная гласная «-о-»* + *«водородная кислота»*

Название кислотного остатка бескислородной кислоты = *Название элемента* + *окончание «-ид»*

Таблица 6

Формулы и названия бескислородных кислот и кислотных остатков

HF	Фтороводородная кислота	—F	Фторид
HCl	Хлороводородная кислота	—Cl	Хлорид
HBr	Бромоводородная кислота	—Br	Бромид
HI	Иодоводородная кислота	—I	Йодид
H_2S	Сероводородная кислота	=S	Сульфид
HCN	Циановодородная кислота	—CN	Цианид

Для HCl часто используют другое название — *соля́ная кислота* (от слова «соль»), HF называют *пла́виковой кислотой*, HCN — *синильной кислотой*.

б) **Оксокислоты.** Названия оксокислот образуются из русских названий кислотообразующих элементов с добавлением различных суффиксов и окончаний.

Если один элемент образует две оксокислоты, то суффиксы *-н* или *-ов* используются в названии кислоты с большей валентностью элемента, а суффиксы *-ист* или *-нист* — в названии кислоты с меньшей валентностью элемента. Например: $\overset{V}{H}NO_3$ — азотная кислота, $\overset{III}{H}NO_2$ — азоти́стая кислота.

Названия кислотных остатков образуются обычно из латинских названий кислотообразующих элементов с добавлением окончаний *-ат* или *-ит*. Например: $=SO_4$ — сульфа**т**, $=SO_3$ — сульфи**т** (от латинского названия серы «sulfur»).

Формулы и названия наиболее важных оксокислот и их кислотных остатков приведены в табл. 7.

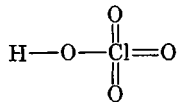
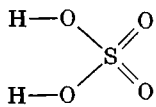
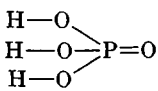
Таблица 7

Формулы и названия кислородсодержащих кислот и кислотных остатков

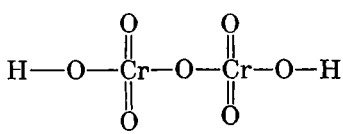
H_2CO_3	У́гольная кислота	$=CO_3$	Карбона́т
H_2SiO_3	Кре́мниевая кислота	$=SiO_3$	Силика́т
HNO_3	Азо́тная кислота	$-NO_3$	Нитра́т
HNO_2	Азо́тистая кислота	$-NO_2$	Нитри́т
H_3PO_4	Фо́сфорная кислота	$\equiv PO_4$	Фосфа́т
H_3PO_3	Фо́сфористая кислота	$\equiv PO_3$	Фосфи́т
H_2SO_4	Се́рная кислота	$=SO_4$	Сульфа́т
H_2SO_3	Се́рнистая кислота	$=SO_3$	Сульфи́т
H_2CrO_4	Хро́мовая кислота	$=CrO_4$	Хрома́т
$H_2Cr_2O_7$	Дихро́мовая кислота	$=Cr_2O_7$	Дихрома́т
$HClO$	Хлорнова́тистая кислота	$-ClO$	Гипохлори́т
$HClO_2$	Хло́ристая кислота	$-ClO_2$	Хлори́т
$HClO_3$	Хлорнова́тая кислота	$-ClO_3$	Хлора́т
$HClO_4$	Хло́рная кислота	$-ClO_4$	Перхлора́т
H_2MnO_4	Марганцо́вистая кислота	$=MnO_4$	Манга́нат
$HMnO_4$	Марганцо́вая кислота	$-MnO_4$	Перманга́нат

Графические формулы

В оксокислотах атомы водорода связаны с атомами кислорода, но не с атомами кислотообразующего элемента. Например:

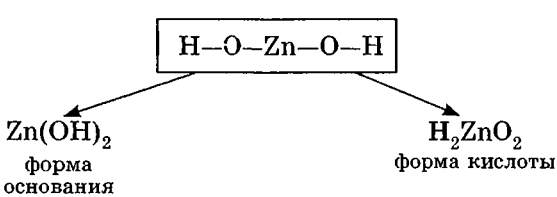
VII $HClO_4$	
VI H_2SO_4	
V H_3PO_4	

В оксокислотах, молекулы которых содержат 2 и более атомов кислотообразующего элемента, эти атомы соединяются через атомы кислорода. Например:

$H_2Cr_2O_7$ 

АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Молекулярная формула любого амфотерного гидроксида может быть записана в форме основания и в форме кислоты:



Каждому амфотерному гидроксиду можно дать название как основанию и как кислоте:

Графические формулы	Амфотерный гидроксид как основание	Амфотерный гидроксид как кислота	Кислотный остаток
	$Zn(OH)_2$ Гидроксид цинка	H_2ZnO_2 Цинковая кислота	$=ZnO_2$ Цинкат
	$Al(OH)_3$ Гидроксид алюминия	H_3AlO_3 Ортоалюминиевая кислота	$\equiv AlO_3$ Ортоалюминат
		$HAlO_2$ Метаалюминиевая кислота*	$-AlO_2$ Метаалюминат
	$Cr(OH)_3$ Гидроксид хрома (III)	H_3CrO_3 Ортохромистая кислота	$\equiv CrO_3$ Ортохромит
		$HCrO_2$ Метахромистая кислота*	$-CrO_2$ Метахромит

Выполнение типового упражнения

Классифицируйте следующие кислоты по основности и по содержанию атомов кислорода: H_3PO_4, HNO_2, H_2S, HCN, $HClO_3$, H_2CO_3, HF, H_3AsO_4.

Модель решения

Одноосновные кислоты: HNO_2, HCN, HF, $HClO_3$

Двухосновные кислоты: H_2S, H_2CO_3

Трехосновные кислоты: H_3PO_4, H_3AsO_4

Бескислородные кислоты: H_2S, HCN, HF

Кислородсодержащие кислоты: H_3PO_4, HNO_2, $HClO_3$, H_2CO_3, H_3AsO_4

Вопросы для контроля

1. Что такое кислоты?
2. Чем определяется валентность кислотного остатка?
3. Что такое основность кислоты?
4. Что такое одноосновные, многоосновные кислоты? Приведите примеры.
5. Что такое бескислородные кислоты? Приведите примеры.
6. Что такое кислородсодержащие кислоты (оксокислоты)? Приведите примеры.
7. Гидратами каких оксидов являются оксокислоты?
8. Что называется кислотообразующим элементом?
9. Чему равна валентность кислотообразующего элемента?

---

* Метаформы кислот образуются в результате отщепления воды от ортоформ кислот.

10. Приведите примеры формул и названий бескислородных кислот и их кислотных остатков.
11. Приведите примеры формул и названий оксокислот и их кислотных остатков.
12. Что такое амфотерные гидроксиды? Приведите примеры.
13. Напишите формулы известных вам амфотерных гидроксидов.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Определите валентность кислотных остатков в следующих кислотах:
   H_3BO_3, $HClO_4$, H_2SiO_3, HCN, H_3SbO_4, $H_2Cr_2O_7$
2. Классифицируйте следующие кислоты по основности и по содержанию атомов кислорода:
   HI, H_3AsO_4, H_2S, HNO_2, $HMnO_4$, H_2CO_3
3. Определите валентность кислотообразующих элементов в следующих кислотах и напишите графические формулы этих кислот:
   HClO, $H_4P_2O_7$, $H_2Cr_2O_7$, H_3AsO_4
4. Напишите формулы и названия кислот, которые соответствуют следующим кислотным оксидам:
   SO_2, SO_3, CO_2, P_2O_5, N_2O_5, Mn_2O_7, CrO_3, SiO_2, P_2O_3, Cl_2O
5. Напишите формулы и названия оксидов, гидратами которых являются следующие кислоты:
   H_2SiO_3, HNO_2, H_2CrO_4, $HClO_3$, H_3PO_4, $H_2Cr_2O_7$, H_2MnO_4, $HClO_2$
6. Каким из следующих оксидов соответствуют кислоты: MgO, Mn_2O_7, CO, P_2O_3, N_2O, Cl_2O_7, SiO, FeO, Na_2O, NO, SO_2, CrO_3? Напишите формулы и названия этих кислот.
7. Напишите формулы следующих амфотерных гидроксидов в форме кислот и определите валентность кислотных остатков в этих кислотах: $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Pb(OH)_2$

§ 2.5. Классификация, номенклатура и графические формулы солей

Соли делятся на три типа (см. табл. 5): **нормальные (средние), кислые, основные.**

Существуют и другие типы солей, которые рассматриваются в других разделах настоящего пособия.

НОРМАЛЬНЫЕ (СРЕДНИЕ) СОЛИ

● Нормальные (средние) соли — это продукты *полного замещения* атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла, или продукты *полного замещения*

гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками. Например:

H_2SO_4 (Кислота) — Полное замещение атомов водорода атомами металла → K_2SO_4 (Нормальная соль)

$Fe(OH)_3$ (Основание) — Полное замещение гидроксидных групп кислотными остатками → $Fe(NO_3)_3$ (Нормальная соль)

Номенклатура

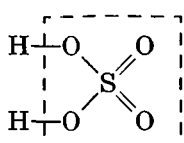
Название нормальной соли	=	*Название кислотного остатка*	+	*Название металла (в род. пад.)*	+	*Валентность металла*

Например: NaCl — хлорид натрия, $Fe(NO_3)_2$ — нитрат железа (II), $Fe_2(SO_4)_3$ — сульфат железа (III), $Ca_3(PO_4)_2$ — фосфат кальция.

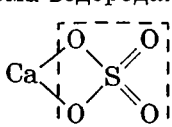
Графические формулы

При составлении графических формул нормальных солей следует в графических формулах соответствующих кислот замещать атомы водорода атомами металла с учетом валентности металла.

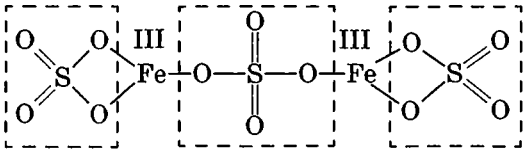
Составим графическую формулу сульфата кальция $CaSO_4$. Эта соль содержит кислотный остаток серной кислоты H_2SO_4:



Валентность Ca равна двум, поэтому один атом кальция замещает два атома водорода:



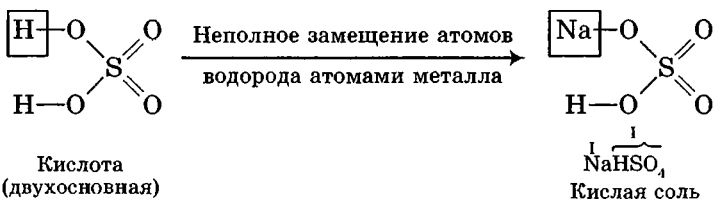
Составим графическую формулу сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$. Одна молекула этой соли содержит 3 кислотных остатка серной кислоты; один атом трехвалентного железа замещает 3 атома водорода:



В молекуле любой нормальной соли сумма валентностей атомов металла равна сумме валентностей кислотных остатков.

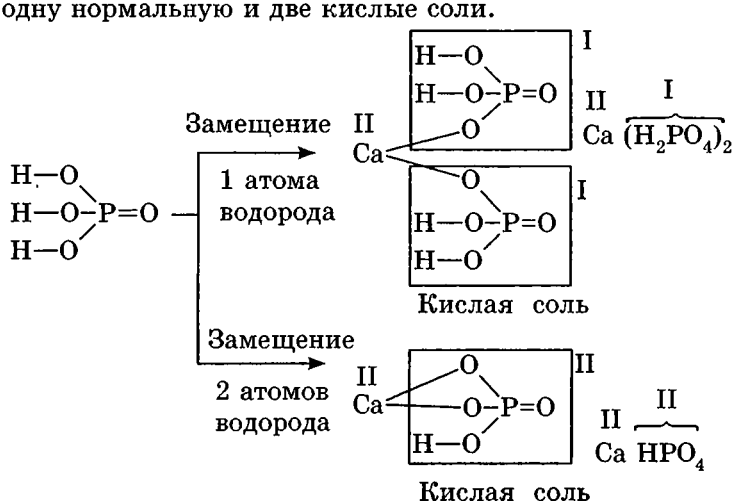
КИСЛЫЕ СОЛИ

● Кислые соли — это продукты *неполного замещения* атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла. Например:



Двухосновная кислота с любым металлом образует одну нормальную и одну кислую соль.

Трехосновная кислота с любым металлом образует одну нормальную и две кислые соли.



Номенклатура

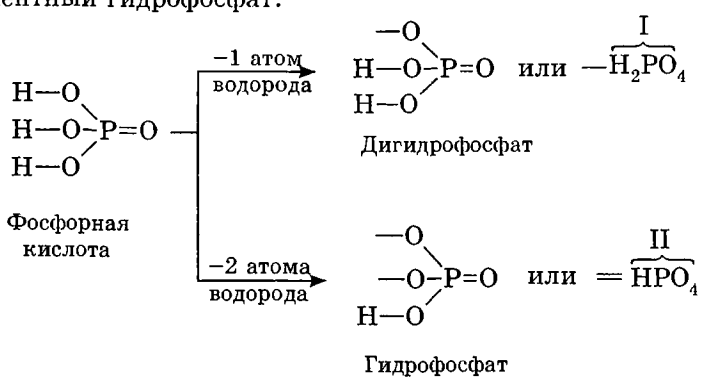
Молекулы кислых солей содержат атомы водорода, латинское название которого «гидрогениум» (сокращенно: «гидро»).

Название кислой соли = *«Гидро» или «дигидро»* + *Название кислотного остатка* + *Название металла (в род. пад.)* + *Валентность металла*

Например $NaHCO_3$ — гидрокарбонат натрия, K_2HPO_4 — гидрофосфат калия, $FeHPO_4$ — гидрофосфат железа (II).

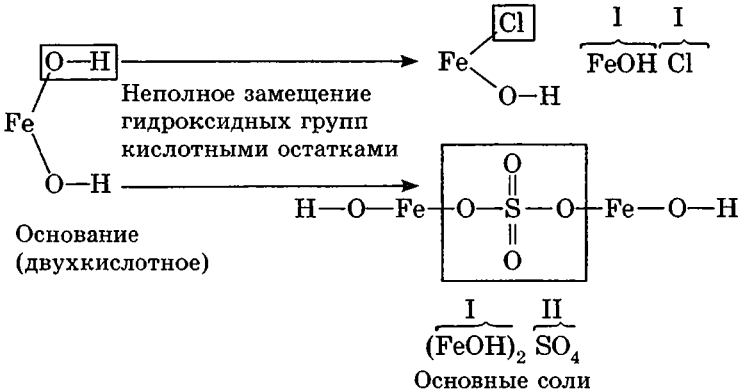
Приставка *ди-* используется, если в молекуле кислой соли с одним кислотным остатком связаны два атома водорода. Например: KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия, $Ca(H_2PO_4)_2$ — дигидрофосфат кальция.

Еще раз обратите внимание, что при отщеплении атомов водорода от молекулы фосфорной кислоты образуется или одновалентный дигидрофосфат или двухвалентный гидрофосфат:

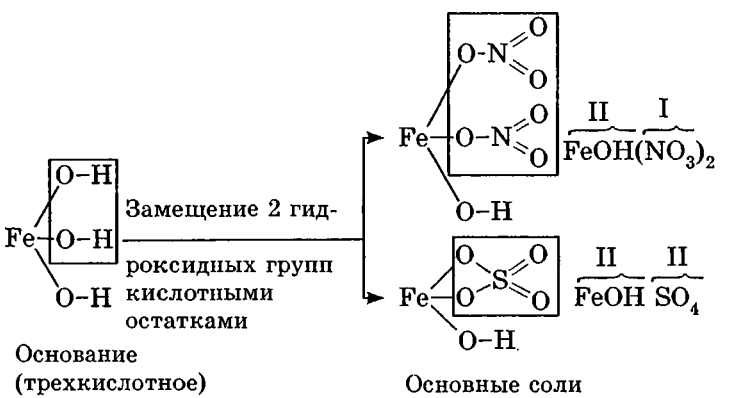


ОСНОВНЫЕ СОЛИ

● Основные соли — это продукты *неполного замещения* гидроксидных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками. Например:



Двухкислотное основание образует одну нормальную и одну основную соль с данным кислотным остатком.



Трехкислотное основание образует одну нормальную и две основные соли с данным кислотным остатком. (Самостоятельно напишите формулы двух нормальных и двух однозамещенных основных солей, образуемых $Fe(OH)_3$ и азотной и серной кислотами).

Номенклатура

Молекулы основных солей содержат **гидроксидные группы** (сокращенное название гидроксидной группы: «гидроксо»).

Название основной соли	=	*«Гидроксо-» или «дигидроксо-»*	+	*Название кислотного остатка*	+	*Название металла (в род. пад.)*	+	*Валентность металла*

Например: $CaOHCl$ — гидроксохлорид кальция, $(CaOH)_2SO_4$ — гидроксосульфат кальция, $FeOH(NO_3)_2$ — гидроксонитрат железа (III).

Приставка *ди-* используется, если в молекуле основной соли с одним атомом металла связаны две гидроксидные группы. Например: $Fe(OH)_2NO_3$ — дигидроксонитрат железа (III), $[Fe(OH)_2]_2SO_4$ — дигидроксосульфат железа (III).

В некоторых учебниках и пособиях можно встретить другую номенклатуру основных солей (это связано с тем, что номенклатурные правила в химии до сих пор не устоялись). Согласно этой номенклатуре, приставки «гидроксо» и «дигидроксо» в названиях основных солей непосредственно связаны с названием металла, например:

$CuOHCl$ — хлорид гидроксомеди (II);

$[Fe(OH)_2]_2SO_4$ — сульфат дигидроксожелеза (III).

Обратите внимание:



Выполнение типового упражнения

Классифицируйте и назовите следующие соли: $BaSO_4$, $(CuOH)_2SO_4$, NaH_2PO_4, $Ca(HS)_2$, $FeOHCl_2$, $AlPO_4$, $MnOHNO_3$.

Модель решения

Нормальные соли: $BaSO_4$ — сульфат бария, $AlPO_4$ — фосфат алюминия.

Кислые соли: NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия, $Ca(HS)_2$ — гидросульфид кальция.

Основные соли: $(CuOH)_2SO_4$ — гидроксосульфат меди (II), $FeOHCl_2$ — гидроксохлорид железа (III), $MnOHNO_3$ — гидроксонитрат марганца (II).

Вопросы для контроля

1. Что такое соли?
2. На какие типы делятся соли?
3. Что такое нормальные (средние) соли? Приведите примеры.
4. Что такое кислые соли? Приведите примеры. Какие атомы и группы атомов входят в состав молекул кислых солей?
5. Что такое основные соли? Приведите примеры. Какие атомы и группы атомов входят в состав основных солей?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Даны следующие вещества:
   K_2O, HCl, $FeBr_3$, $Cu(OH)_2$, $(CaOH)_3PO_4$, HNO_3, $MnSO_4$, NaHS.
   Выпишите формулы солей, укажите, к какому типу относится каждая соль.
2. Классифицируйте и назовите следующие соли: $Cu(NO_3)_2$, $(ZnOH)_2S$, $Pb(HSO_4)_2$, BaI_2, $[Al(OH)_2]_2SO_3$, $Fe(H_2PO_4)_2$, Na_2SiO_3, KHS.
3. Напишите молекулярные и графические формулы следующих солей:
   а) дигидрофосфат натрия, б) сульфат алюминия, в) гидроксосульфат цинка, г) дигидроксонитрат алюминия, д) бромид железа (III), е) гидрокарбонат бария, ж) гидроксосиликат кальция, з) перманганат калия, и) дихромат натрия, к) гидросульфид железа (II).
4. Напишите молекулярные и графические формулы нормальных и кислых солей, которые могут быть получены в результате замещения: а) атомов водорода в молекуле фосфорной кислоты атомами бария; б) атомов водорода в молекуле сероводородной кислоты атомами алюминия; в) атомов водорода в молекуле фосфорной кислоты атомами железа. Назовите эти соли.
5. Напишите молекулярные и графические формулы нормальных и основных солей, которые могут быть получены в результате замещения: а) гидроксидных групп в молекуле $Al(OH)_3$ кислотными остатками серной кислоты; б) гидроксидных групп в молекуле $Ca(OH)_2$ кислотными остатками фосфорной кислоты. Назовите эти соли.

6. Напишите молекулярные и графические формулы нормальных солей, которые могут быть получены в результате замещения в молекуле амфотерного гидроксида $Zn(OH)_2$: а) гидроксидных групп кислотными остатками азотной кислоты; б) атомов водорода атомами натрия. Назовите эти соли.
7. Назовите вещества: $Zn(OH)_2$, MgO, P_2O_3, $NaHCO_3$, H_3PO_3, $Fe_2(SO_4)_3$, KOH, $(AlOH)_3(PO_4)_2$, $Ba(MnO_4)_2$, CO, HI. Укажите, к какому классу относится каждое вещество.
8. Напишите молекулярные и графические формулы следующих веществ и укажите, к какому классу относится каждое вещество: а) гидроксокарбонат меди (II), б) оксид азота (V), в) гидроксид никеля (II), г) гидрофосфат бария, д) хлорная кислота, е) гидроксид хрома (III), ж) хлорат калия, з) сероводородная кислота, и) цинкат натрия.

Тест № 1
по теме: «Состав, номенклатура и классификация неорганических веществ»

(Число правильных ответов — 10)

Вариант I

1. Какую общую формулу имеют оксиды?
   Ⓐ $Me(OH)_y$ Ⓑ $Э_mO_n$
   Ⓒ $H_x(Ac)$ Ⓓ $Me_x(Ac)_y$
2. Какой из оксидов является несолеобразующим?
   Ⓐ Al_2O_3 Ⓑ CO_2
   Ⓒ CO Ⓓ Fe_2O_3
3. Какое из оснований является однокислотным?
   Ⓐ $Cu(OH)_2$ Ⓑ $NaOH$
   Ⓒ $Fe(OH)_3$ Ⓓ $Fe(OH)_2$
4. Какая из кислот является одноосновной?
   Ⓐ H_2S Ⓑ HCl
   Ⓒ H_2SO_4 Ⓓ H_2SO_3
5. Какая из солей является нормальной (средней) солью?
   Ⓐ NaH_2PO_4 Ⓑ Na_2HPO_4
   Ⓒ Na_3PO_4 Ⓓ $CaHPO_4$

6. Какова валентность кислотообразующего элемента в молекуле сернистой кислоты?

Ⓐ III Ⓑ II

Ⓑ IV Ⓖ VI

7. Какой из кислот соответствует название «фосфористая кислота»?

Ⓐ $H_4P_2O_7$ Ⓑ HPO_3

Ⓑ H_3PO_3 Ⓖ H_3PO_4

8. Какой соли соответствует название «силикат свинца (II)»?

Ⓐ $(PbOH)_2SiO_3$ Ⓑ $Pb(HSiO_3)_2$

Ⓑ $Pb(SiO_3)_2$ Ⓖ $PbSiO_3$

9. Какой соли соответствует название «гидрокарбонат железа (II)»?

Ⓐ $Fe(HCO_3)_3$ Ⓑ $FeOHCO_3$

Ⓑ $Fe(HCO_3)_2$ Ⓖ $(FeOH)_2CO_3$

10. Какой соли соответствует название «дигидроксосульфат висмута (III)»?

Ⓐ $BiOHSO_3$ Ⓑ $[Bi(OH)_2]_2SO_4$

Ⓑ $BiOHSO_4$ Ⓖ $[Bi(OH)_2]_2SO_3$

Вариант II

1. Какую общую формулу имеют основания?

Ⓐ $Me(OH)_y$ Ⓑ $H_x(Ac)$

Ⓑ $Э_mO_n$ Ⓖ $Me_x(Ac)_y$

2. Какой из оксидов является амфотерным?

Ⓐ ZnO Ⓑ SiO_2

Ⓑ SiO Ⓖ Na_2O

3. Какое из оснований является двухкислотным?

Ⓐ KOH Ⓑ $Bi(OH)_3$

Ⓑ NH_4OH Ⓖ $Sr(OH)_2$

4. Какая из кислот является двухосновной?

Ⓐ HNO_2 Ⓑ HBr

Ⓑ H_2CO_3 Ⓖ H_3BO_3

5. Какая из солей является кислой солью?

Ⓐ $[Fe(OH)_2]_2CO_3$ Ⓑ $Fe(HCO_3)_3$

Ⓑ $FeOHCO_3$ Ⓖ $Fe_2(CO_3)_3$

6. Какова валентность кислотообразующего элемента в молекуле хлорноватой кислоты?

Ⓐ II Ⓑ III

Ⓑ IV Ⓖ V

7. Какой из кислот соответствует название «сернистая кислота»?

Ⓐ H_2S Ⓑ $H_2S_2O_3$

Ⓑ H_2SO_3 Ⓖ H_2SO_4

8. Какой соли соответствует название «карбонат висмута (III)»?

Ⓐ $BiOHCO_3$ Ⓑ $Bi_2(CO_3)_3$

Ⓑ $Bi(HCO_3)_3$ Ⓖ $[Bi(OH)_2]_2CO_3$

9. Какой соли соответствует название «гидросульфат висмута (III)»?

Ⓐ $Bi(HSO_4)_3$ Ⓑ $Bi(HSO_3)_3$

Ⓑ $Bi(OH)SO_4$ Ⓖ $[Bi(OH)_2]_2SO_4$

10. Какой соли соответствует название «дигидроксосульфит алюминия»?

Ⓐ $[Al(OH)_2]_2SO_4$ Ⓑ $AlOHSO_3$

Ⓑ $[Al(OH)_2]_2SO_3$ Ⓖ $AlOHSO_4$

Раздел 3

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Периодический закон Д.И. Менделеева является основой современной химии. Изучение строения атомов вскрывает физический смысл периодического закона и объясняет закономерности изменения свойств элементов в периодах и в группах периодической системы. Знание строения атомов является необходимым для понимания причин образования химической связи. Природа химической связи в молекулах определяет свойства веществ. Поэтому данный раздел является одним из важнейших разделов общей химии.

§ 3.1. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Периодический закон — один из важнейших законов химии.

Этот закон открыл в 1869 г. великий русский ученый-химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907).

В середине XIX в. было известно около 60 химических элементов. Д.И. Менделеев полагал, что должен существовать закон, который объединяет все химические элементы. Менделеев считал, что **главной характеристикой элемента является его атомная масса**. Поэтому он расположил все известные элементы в один ряд в порядке увеличения их атомной массы.

В табл. 8 вы видите часть этого ряда (первые 16 элементов). Внимательно посмотрите, как изменяются свойства элементов и их соединений. В ряду от Li до F металлические свойства элементов ослабляются, а неметаллические свойства усиливаются. Аналогично изменяются свойства элементов в ряду от Na до Cl. Следующий элемент К, как Li и Na, является типичным металлом.

Высшая валентность элементов увеличивается от I у Li до V у N (кислород и фтор имеют постоянную валентность, соответственно II и I) и от I у Na до VII у Cl. Следующий элемент К, как Li и Na, имеет валентность I.

В ряду оксидов от Li_2O до N_2O_5 и гидроксидов от LiOH до HNO_3 основные свойства ослабляются, а кислотные свойства усиливаются. Аналогично изменяются свойства оксидов и гидроксидов в ряду от Na_2O и NaOH до Cl_2O_7 и $HClO_4$. Оксид калия K_2O, как и оксиды лития и натрия Li_2O и Na_2O, является основным оксидом, а гидроксид калия KOH, как и гидроксиды лития и натрия LiOH и NaOH, является типичным основанием.

Аналогично изменяются формы и свойства водородных соединений неметаллов от CH_4 до HF и от SiH_4 до HCl.

Такой харатер изменения свойств элементов и их соединений, какой наблюдается при увеличении атомной массы элементов, называется **периодическим изменением**. Свойства всех химических элементов при увеличении атомной массы изменяются периодически.

Это периодическое изменение называется **периодической зависимостью** свойств элементов и их соединений от величины атомной массы.

Поэтому Д. И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

● **Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомной массы элементов.**

Менделеев расположил **периоды элементов** (см. табл. 8) друг под другом и в результате составил **периодическую систему элементов.**

Таблица 8

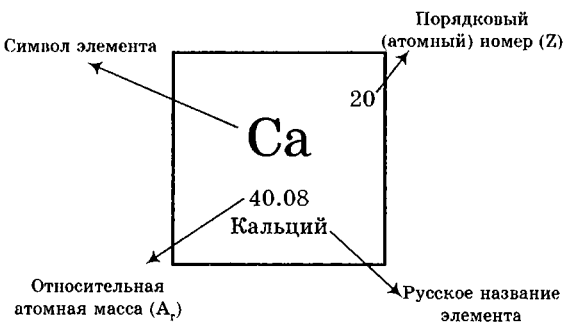
Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений

Ar (а.е.м.)	1	7	9	11	12	14	16	19	23	24	27	28	31	32	35,5	39
Элементы	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K
Свойства элементов		типичный металл	Металлические свойства уменьшаются → Неметаллические свойства увеличиваются					типичный неметалл	типичный металл	Металлические свойства уменьшаются → Неметаллические свойства увеличиваются					типичный неметалл	типичный металл
Высшая валентность в оксидах		I	II	III	IV	V	–	–	I	II	III	IV	V	VI	VII	I
Формулы оксидов		Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	–	–	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	K_2O
Характер оксидов		Основный оксид	Амфотерный оксид	Кислотные оксиды					Основные оксиды		Амфотерный оксид	Кислоты				Основный оксид
Формулы гидроксидов		LiOH	$Be(OH)_2$	H_3BO_3	H_2CO_3	HNO_3	–	–	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$	KOH
Характер гидроксидов		Основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты					Основания		Амфотерный гидроксид	Кислоты				Основание
Водородные соединения		–	–	–	IV CH_4	III NH_3	II H_2O	I HF	–	–	–	IV SiH_4	III PH_3	II H_2S	I HCl	
	1-й период	2-й период							3-й период							

Ниже вы видите часть периодической системы, которая содержит первые 16 элементов (в ней отсутствуют инертные газы He, Ne и Ar, которые были открыты после 1869 г.).

I период	(H)						H
II период	Li	Be	B	C	N	O	F
III период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
IV период	K	...					

Периодическая система — это графическое выражение периодического закона. Современная периодическая система содержит 109 химических элементов. Каждый элемент занимает определенное место (клетку) в периодической системе и имеет свой порядковый (атомный) номер. Например:



Существуют различные формы периодической системы. Мы будем изучать и использовать короткую форму периодической системы, которая представлена на первом форзаце этой книги.

Структура периодической системы

Периодическая система состоит из семи периодов, десяти рядов и восьми групп.

● **Период — это последовательность элементов, которая начинается щелочным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).**

Исключения: **первый период**, который начинается водородом; **седьмой период**, который является незавершенным.

Периоды разделяются на **малые** и **большие**. Малые периоды состоят из **одного** горизонтального ряда. Первый, второй и третий периоды являются малыми. **Большие периоды** состоят из **двух** горизонтальных рядов. Четвертый, пятый и шестой периоды являются большими. **Верхние ряды** больших периодов называются **четными, нижние ряды — нечетными.**

В шестом периоде после лантана La (Z = 57) находятся 14 элементов (Z = 58—71), которые похожи по свойствам на лантан и называются **лантаноидами.** Они располагаются в нижней части периодической системы.

В незавершенном седьмом периоде после актиния Ac (Z = 89) находятся 14 элементов (Z = 90—103), которые похожи по свойствам на актиний и называются **актиноидами.** Как и лантаноиды, они располагаются в нижней части периодической системы.

Число элементов в каждом периоде представлено в табл. 9.

Таблица 9

Число элементов в периодах

Номер периода	Число элементов	Название периода
1	2	Малый
2	8	Малый
3	8	Малый
4	18	Большой
5	18	Большой
6	32	Большой
7	23	Незавершенный

В каждом периоде слева направо металлические свойства элементов ослабляются, а неметаллические свойства усиливаются.

В четных рядах больших периодов находятся только металлы.

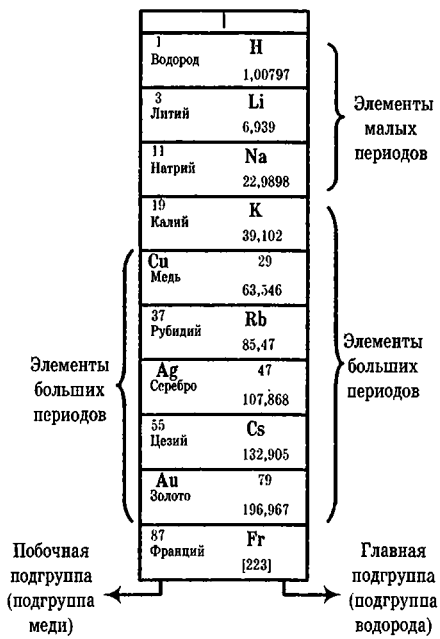
● **Группа — это совокупность элементов, которые имеют одинаковую высшую валентность в оксидах и в других соединениях. Эта валентность равна номеру группы.**

Исключения:

Номер группы	Элемент	Высшая валентность
I	Cu	II
	Ag	III
	Au	III
VI	O	II
VII	F	I
В VIII группе только Ru и Os имеют высшую валентность VIII		

Каждая группа состоит из двух подгрупп: **главной и побочной. Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов. Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов.**

Например, рассмотрим 1-ю группу периодической системы:



В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические свойства ослабляются. Все элементы побочных подгрупп являются металлами.

Вопросы для контроля

1. Кто и когда открыл периодический закон?
2. В каком порядке расположил Д. И. Менделеев все известные элементы?
3. Какое изменение свойств элементов наблюдается при увеличении их атомной массы?
4. Как сформулировал Д. И Менделеев периодический закон?
5. Что является графическим выражением периодического закона?
6. Сколько периодов и сколько групп в периодической системе?
7. Что такое период? Какие периоды являются малыми и какие большими?
8. Сколько элементов в каждом периоде?
9. Как изменяются свойства элементов в периодах слева направо?
10. Что такое группа? Из каких подгрупп состоит каждая группа периодической системы?
11. Как изменяются свойства элементов в главных подгруппах?

Упражнения для самостоятельной работы

1. В каком периоде, в какой группе и в какой подгруппе находятся элементы с порядковыми номерами 14, 29, 52, 56, 78?
2. Напишите символ, название и порядковый номер элемента, который находится: а) в третьем периоде и в главной подгруппе шестой группы; б) в пятом периоде и в побочной подгруппе второй группы; в) в шестом периоде и в главной подгруппе четвертой группы; г) в четвертом периоде и в побочной подгруппе седьмой группы.
3. Напишите символы, названия и порядковые номера всех элементов, которые находятся: а) в главной подгруппе четвертой группы; б) в побочной подгруппе второй группы; в) в третьем периоде.
4. Какие элементы главной подгруппы пятой группы являются элементами малых периодов? Напишите их символы, названия, порядковые номера.
5. Какое общее свойство имеют элементы главной и побочной подгрупп одной группы?
6. Напишите формулы оксидов всех элементов четвертой группы, в которых эти элементы имеют высшую валентность.
7. Напишите формулы оксидов элементов с порядковыми номерами 16, 21, 25, 48, 76, в которых эти элементы имеют высшую валентность.
8. Какой элемент имеет более выраженные металлические свойства: Ca (Z = 20) или Ba (Z = 56)? Почему?

9. Какой элемент имеет более выраженные неметаллические свойства: P (Z = 15) или Cl (Z = 17)? Почему?
10. Какой элемент четвертого периода является самым активным неметаллом? Почему?
11. Какой элемент пятого периода является самым активным металлом? Почему?
12. Какой элемент главной подгруппы шестой группы является самым активным неметаллом? Почему?
13. В каких группах периодической системы все элементы являются металлами?

Тест № 2
по теме: «Периодическая система химических элементов»

(Число правильных ответов — 6)

Вариант I

1. Сколько периодов в периодической системе?
   (А) 2 (Б) 3 (В) 7 (Г) 8
2. Сколько рядов в периодической системе?
   (А) 7 (Б) 8 (В) 9 (Г) 10
3. Сколько элементов в шестом периоде?
   (А) 32 (Б) 18 (В) 8 (Г) 2
4. Сколько элементов в главной подгруппе пятой группы?
   (А) 3 (Б) 4 (В) 5 (Г) 8
5. Чему равен порядковый номер элемента, который находится в четвертом периоде, в главной подгруппе второй группы?
   (А) 10 (Б) 20 (В) 30 (Г) 40
6. Чему равна высшая валентность элемента хрома (порядковый номер 24)?
   (А) VI (В) IV (В) III (Г) II

Вариант II

1. Сколько групп в периодической системе?
   (А) 7 (В) 8 (В) 9 (Г) 10

2. Какой из следующих элементов находится в четвертой группе?
Ⓐ Fe Ⓑ C Ⓒ Cr Ⓓ K

3. Сколько химических элементов в пятом периоде?
Ⓐ 8 Ⓑ 9 Ⓒ 18 Ⓓ 32

4. Сколько химических элементов в главной подгруппе четвертой группы?
Ⓐ 4 Ⓑ 5 Ⓒ 6 Ⓓ 7

5. Чему равен порядковый номер элемента, который находится в пятом периоде, в побочной подгруппе VI группы?
Ⓐ 42 Ⓑ 52 Ⓒ 73 Ⓓ 83

6. Чему равна высшая валентность элемента висмута (порядковый номер 83)?
Ⓐ VIII Ⓑ VII Ⓒ VI Ⓓ V

§ 3.2. Строение атома: физический смысл порядкового номера элемента, массовые числа атомов, изотопы

В 1913 г. английский физик Г. Мозли установил, что **положительный заряд ядра атома (в условных единицах) равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.**

Каждый протон имеет заряд +1 (см. § 1.2), поэтому заряд ядра равен числу протонов. Атом является электронейтральной частицей, поэтому число протонов равно числу электронов. Следовательно:

Порядковый номер элемента	=	*Заряд ядра атома*	=	*Число протонов в ядре*	=	*Число электронов в атоме*

Например, элемент *железо* Fe имеет порядковый номер 26. Следовательно, заряд ядра атома железа равен +26, т. е. ядро содержит 26 протонов, а вокруг ядра движутся 26 электронов.

Элементарные частицы имеют следующие абсолютные и относительные массы:

Частица	Обозначение	Абсолютная масса, кг	Относительная масса, а.е.м.
Электрон	$\bar{e}$	$9{,}11 \cdot 10^{-31}$	$\approx 1/1840$
Протон	$^{1}_{1}p$	$1{,}6726 \cdot 10^{-27}$	$1{,}007 \approx 1$
Нейтрон	$^{1}_{0}n$	$1{,}6750 \cdot 10^{-27}$	$1{,}009 \approx 1$

Данные этой таблицы показывают, что масса протона, как и масса нейтрона, приблизительно в 1840 раз больше массы электрона. Протоны и нейтроны находятся в ядре, поэтому масса атома почти равна массе ядра. Масса ядра, как и масса атома, определяется суммой числа протонов и числа нейтронов. Эта сумма называется **массовым числом атома.**

Массовое число атома (A) = *Число протонов (Z)* + *Число нейтронов атома (N)*

$$A = Z + N$$

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

Атомы изотопов одного элемента имеют одинаковое число протонов (Z) и **отличаются друг от друга числом нейтронов** (N).

Изотопы обозначаются символами соответствующих элементов, слева от которых вверху записывают массовое число изотопа, а внизу — порядковый номер (заряд ядра атома) элемента. Например:

$^{12}_{6}C$ — изотоп углерода с массовым числом 12;

$^{18}_{8}O$ — изотоп кислорода с массовым числом 18.

Иногда в символах изотопов записывают только массовые числа (^{12}C, ^{18}O, ^{27}Al и т. д.).

Элемент ***водород*** имеет три изотопа, каждый из которых имеет свое название:

$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H(D)$	$^{3}_{1}H(T)$
протий	**дейтерий**	**тритий**
1 протон, нейтронов нет	1 протон, 1 нейтрон	1 протон, 2 нейтрона

В названиях изотопов других элементов указываются их массовые числа. Например: $^{12}_{6}C$ — углерод-12; $^{35}_{17}Cl$ — хлор-35 и т. д.

В природе различные элементы имеют разное число изотопов с разным процентным содержанием каждого из них.

Относительная атомная масса элемента A_r, которая приводится в периодической системе, — это средняя величина массовых чисел природных изотопов этого элемента с учетом процентного содержания каждого изотопа.

Например, в природе все атомы хлора представляют собой два вида изотопов: ^{35}Cl (процентное содержание 75,5%) и ^{37}Cl (24,5%). Относительная атомная масса хлора

$$A_r(Cl) = \frac{35 \cdot 75{,}5 + 37 \cdot 24{,}5}{100} = 35{,}453 \approx 35{,}5$$

Химические свойства всех изотопов одного элемента одинаковы. Следовательно, химические свойства элемента зависят не от атомной массы, а от заряда ядра.

Поэтому современная формулировка периодического закона читается так:

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

Формулировка периодического закона, данная Д.И. Менделеевым, и современная формулировка не противоречат друг другу, потому что для большинства элементов при увеличении заряда ядра относительная атомная масса тоже увеличивается. Существуют лишь немногие исключения из этого правила. Например, элемент № 18 *аргон* Ar имеет бóльшую атомную массу, чем элемент № 19 *калий* K.

Вопросы для контроля

1. Чему равен положительный заряд ядра атома?
2. Почему заряд ядра атома равен числу протонов?
3. Почему число протонов в ядре равно числу электронов в атоме?
4. Чему равны относительные массы: а) электрона; б) протона; в) нейтрона?
5. Во сколько раз масса протона больше массы электрона?
6. Почему масса атома почти равна массе ядра?
7. Что называется массовым числом атома?

8. Что такое изотопы?
9. Чем отличаются атомы изотопов одного элемента?
10. Как называются изотопы водорода? Каков состав ядер этих изотопов?
11. Какова современная формулировка периодического закона?
12. Почему формулировка Д. И. Менделеева и современная формулировка периодического закона не противоречат друг другу?

Задания для самостоятельной работы

1. Чему равен заряд ядра и число электронов в атомах следующих элементов: углерод C, сера S, медь Cu, барий Ba, серебро Ag?
2. Назовите элемент, в ядре атома которого содержится 11 протонов.
3. Назовите элемент, в атоме которого содержится 26 электронов.
4. Чему равно число нейтронов в атомах следующих изотопов: ^{15}N, ^{119}Sn, ^{235}U?
5. Напишите символы изотопов олова, атомы которых содержат 66, 68, 69, 71, 72 нейтрона.
6. Определите молекулярную массу воды, молекулы которой содержат тяжелый изотоп водорода — дейтерий.
7. Элемент медь существует в виде двух изотопов: ^{63}Cu и ^{65}Cu. Содержание в природе первого изотопа равно 73%, второго — 27%. Вычислите относительную атомную массу меди.
8. Чему равен порядковый номер элемента, массовое число одного из изотопов которого равно 31, а число нейтронов равно 16?
9. Сколько электронов и протонов входит в состав атома элемента, который находится: а) в 5-м периоде и в побочной подгруппе VI группы; б) в 4-м периоде и в главной подгруппе III группы?

§ 3.3. Строение электронной оболочки атома. Квантовые числа. Принцип Паули

Атом состоит из ядра и электронной оболочки.

Электронная оболочка атома — это совокупность всех электронов в данном атоме.

Химические свойства элементов определяются строением электронных оболочек их атомов.

В 20-х гг. XX в. ученые установили, что электрон имеет двойственную природу: он является одновременно частицей и волной (имеет свойства частицы и свойства волны).

Представление о двойственной природе электрона привело к созданию **квантово-механической теории строения атома.**

Согласно этой теории, **электрон (как и другие микрочастицы) не имеет определенной траектории движения.** Можно говорить только о вероятности нахождения электрона в разных частях атомного пространства.

● **Часть атомного пространства, в которой вероятность нахождения данного электрона наибольшая (равна ≈ 90%), называется атомной орбиталью.**

Каждый электрон в атоме занимает определенную орбиталь и образует **электронное облако**, которое является совокупностью различных положений быстро движущегося электрона.

Атомная орбиталь и облако электрона, который занимает эту орбиталь, имеют одинаковый размер, одинаковую форму и одинаковое направление в пространстве.

Для характеристики орбиталей и электронов используются **квантовые числа.**

Энергия и размер орбитали и электронного облака характеризуются главным квантовым числом *n*.

Главное квантовое число принимает значения целых чисел от 1 до ∞ (бесконечности):

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \ldots \infty$$

Орбитали, которые имеют одинаковое значение n, близки между собой по энергии и по размеру.

● **Совокупность орбиталей, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа, — это энергетический уровень.**

Энергетические уровни обозначаются большими буквами латинского алфавита.

Значение n:	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня:	K	L	M	N	O	P	Q

Энергия и размер орбиталей увеличиваются →

● **Совокупность электронов, которые находятся на одном энергетическом уровне, — это электронный слой.**

На одном энергетическом уровне могут находиться орбитали (электронные облака), которые имеют различные геометрические формы.

Форма орбиталей и облаков характеризуется побочным (орбитальным) квантовым числом l.

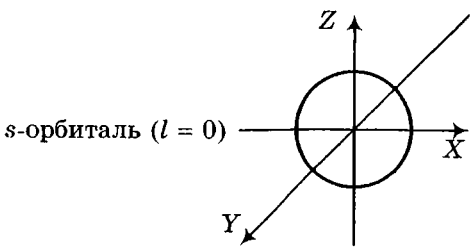
Для орбиталей данного энергетического уровня побочное (орбитальное) квантовое число l принимает значения целых чисел от 0 до $n-1$ (табл. 10).

Таблица 10

Связь между главными и побочными квантовыми числами

Уровень	Главное квантовое число n	Значение побочного квантового числа l
K	1	0
L	2	0, 1
M	3	0, 1, 2
N	4	0, 1, 2, 3

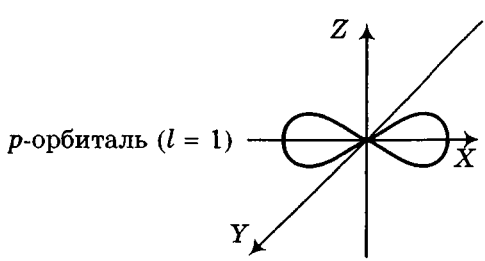
Орбитали, для которых $l = 0$, имеют форму шара (сферы) и называются **s-орбиталями** (условно изображаются в виде окружности):



s-Орбитали, как видно из табл. 10, имеются на **всех** энергетических уровнях.

На K-уровне (на первом энергетическом уровне) имеется **только** *s*-орбиталь.

Орбитали, для которых $l = 1$, имеют форму гантели (объемной восьмерки) и называются ***p*-орбиталями**:



p-Орбитали имеются на всех энергетических уровнях, кроме первого (K) уровня.

Орбитали с бо́льшими значениями l имеют более сложную форму и обозначаются так:

$l = 2$: **d-орбитали;**

$l = 3$: **f-орбитали.**

d-Орбитали есть на всех энергетических уровнях, кроме первого (K) и второго (L) уровней.

f-Орбитали есть на всех энергетических уровнях, кроме первого (K), второго (L) и третьего (M) уровней.

Энергия орбиталей (E), которые находятся на одном энергетическом уровне, но имеют различную форму, неодинакова:

$$E_s < E_p < E_d < E_f.$$

Поэтому энергетические уровни состоят из **энергетических подуровней.**

● **Энергетический подуровень** — это совокупность орбиталей, которые находятся на одном энергетическом уровне и имеют одинаковую форму.

Значит, **орбитали одного подуровня имеют одинаковые значения главного квантового числа (n) и одинаковые значения побочного квантового числа (l).**

Энергетический подуровень обозначается так: главное квантовое число записывают арабской цифрой, побочное квантовое число записывают соответствующей латинской буквой (*s*, *p*, *d*, *f* и т. д.). Например: 1*s* — *s*-подуровень первого энергетического уровня ($n = 1$, $l = 0$); 4*d* — *d*-подуровень четвертого энергетического уровня ($n = 4$, $l = 2$).

Число значений l для каждого уровня равно главному квантовому числу (см. табл. 10). Поэтому **число подуровней на уровне тоже равно главному квантовому числу.**

Сколько орбиталей на различных подуровнях и чем отличаются орбитали одного подуровня?

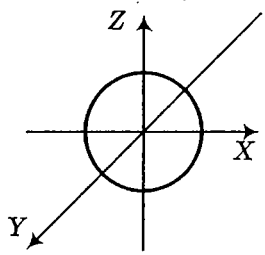
Орбитали одного подуровня отличаются направлением (ориентацией) в пространстве.

Магнитное квантовое число m_l характеризует направление орбиталей (электронных облаков) в пространстве.

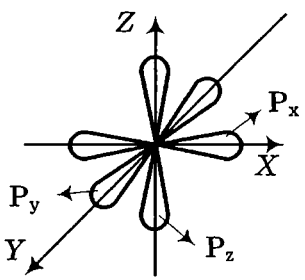
Для каждого подуровня магнитное квантовое число принимает значения целых чисел от $-l$ через 0 до $+l$.

Число значений m_l определяет число орбиталей на подуровне; например:

s-подуровень: $l = 0$; $\rightarrow m_l = 0 \rightarrow$ 1 орбиталь



p-подуровень: $l = 1$; $\rightarrow m_l = -1, 0, +1 \rightarrow$ 3 орбитали



d-подуровень: $l = 2$; $m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \rightarrow$ 5 орбиталей.

Число орбиталей на подуровне равно: $2l + 1$ (табл. 11).

Графически любая орбиталь изображается в виде клетки **(квантовой ячейки):** ☐

s-подуровень: ☐

p-подуровень: ☐☐☐

d-подуровень: ☐☐☐☐☐

f-подуровень: ☐☐☐☐☐☐☐

Таблица 11

Число орбиталей на энергетических уровнях

Энергетический уровень	Главное квантовое число n	Значения l	Обозначение подуровней	Значения m_l	Число орбиталей на подуровне	Число орбиталей на уровне
K (первый)	1	0	1s	0	1	1
L (второй)	2	0	2s	0	1	4
		1	2p	−1, 0, +1	3	
M (третий)	3	0	3s	0	1	9
		1	3p	−1, 0, +1	3	
		2	3d	−2, −1, 0, +1, +2	5	

Общее число орбиталей на энергетическом уровне

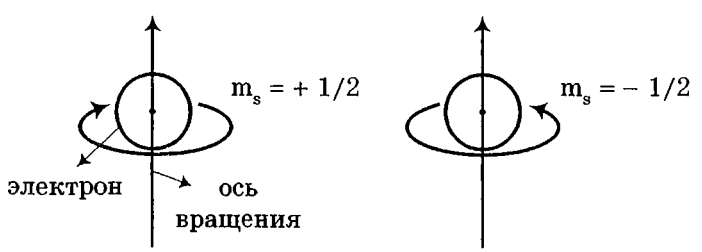
$$N_{орб} = n^2.$$

Итак, каждая орбиталь и электрон, который находится на этой орбитали, характеризуются тремя квантовыми числами: главным n, побочным l и магнитным m_l.

Электрон характеризуется еще одним — **спиновым квантовым числом** (от англ. to *spin* — кружить, вращать).

Спиновое квантовое число (спин электрона) m_s характеризует вращение электрона вокруг своей оси и принимает только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Схематично это можно показать так:



Электрон со спином $+\frac{1}{2}$ условно изображают так: ↑; со спином $-\frac{1}{2}$: ↓.

Принцип Паули гласит:

● **В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.**

Поэтому **на одной орбитали не может быть больше двух электронов**; эти два электрона имеют одинаковый набор трех квантовых чисел (n, l, m_l,) и должны отличаться спинами (спиновым квантовым числом m_s): ↑↓ (табл. 12).

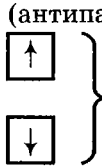
Два электрона, которые находятся на одной орбитали, называются спаренными (или неподеленной электронной парой).

Таблица 12

Максимальное число электронов на энергетических уровнях

Уровень	Подуровни	Максимальное число электронов на подуровне	Максимальное число электронов на уровне
K (первый)	1s	2	2
L (второй)	2s	2	8
	2d	6	
M (третий)	3s	2	18
	3p	6	
	3d	10	

Спаренные электроны являются электронами с противоположными (антипараллельными) спинами.



Неспаренные электроны

Общее число электронов на энергетическом уровне

$$N_{эл.} = 2n^2.$$

Вопросы для контроля

1. Что такое электронная оболочка атома?
2. Каков характер движения электрона в атоме?
3. Что называется атомной орбиталью?
4. Что такое электронное облако?
5. Что характеризует главное квантовое число?
6. Какие значения принимает главное квантовое число?
7. Что такое энергетический уровень?
8. Что такое электронный слой?

9. Что характеризует побочное квантовое число?
10. Какие значения принимает побочное квантовое число?
11. Как называются и какую форму имеют орбитали с $l = 0$?
12. Как называются и какую форму имеют орбитали с $l = 1$?
13. Что такое энергетический подуровень?
14. Чему равно число подуровней на энергетическом уровне?
15. Что характеризует магнитное квантовое число?
16. Какие значения принимает магнитное квантовое число?
17. Из какого числа орбиталей состоят *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровни?
18. Что характеризует спиновое квантовое число и какие значения оно принимает?
19. Как формулируется принцип Паули?
20. Какие электроны называются спаренными?
21. Какие спины имеют спаренные электроны?
22. Чему равно максимальное число электронов на энергетическом уровне?

Упражнения для самостоятельной работы

1. На каком энергетическом уровне нет p-подуровня? Почему?
2. На каких энергетических уровнях нет d-подуровней? Почему?
3. Продолжите табл. 11 (см. текст) для четвертого энергетического уровня (N-уровня). Сколько орбиталей на N-уровне?
4. Продолжите табл. 12 (см. текст) для четвертого энергетического уровня (N-уровня). Чему равно максимальное число электронов на N-уровне?
5. Чему равны все квантовые числа для двух электронов, которые находятся на 3*s*-подуровне?
6. Напишите наборы всех четырех квантовых чисел для всех электронов, которые находятся на 4*p*-подуровне:



7. На каком энергетическом уровне и на каком энергетическом подуровне находится электрон, для которого $n = 4$ и $l = 1$? Какую форму имеет облако этого электрона?
8. Какие значения имеют главное квантовое число n и побочное квантовое число l для следующих подуровней: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*?
9. Заполните таблицу:

n	l	Обозначение подуровней
5	0	
3	2	
7	1	
4	3	

10. Чем отличается электронное облако, которое характеризуется $n = 4$, $l = 0$, $m_l = 0$, от электронного облака, которое характеризуется $n = 3$, $l = 0$, $m_l = 0$?

§ 3.4. Строение электронной оболочки атома. Заполнение орбиталей электронами. Электронные конфигурации атомов элементов I—IV периодов

При изучении предыдущей темы мы узнали, чему равно максимальное число электронов на каждой орбитали, на различных энергетических уровнях и подуровнях.

Что еще нужно знать для установления строения электронной оболочки атома любого элемента? Для этого нужно знать порядок заполнения орбиталей электронами.

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей определяет **принцип наименьшей энергии** (принцип минимума энергии):

● **Основное (устойчивое) состояние атома — это такое состояние, которое характеризуется минимальной энергией. Поэтому электроны заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии.**

Орбитали одного подуровня имеют одинаковую энергию.

Например, три орбитали данного *p*-подуровня имеют одинаковую энергию.

Поэтому принцип наименьшей энергии определяет порядок заполнения энергетических подуровней: **электроны заполняют энергетические подуровни в порядке увеличения их энергии.**

Как показывает рис. 2, наименьшую энергию имеет 1*s*-подуровень, который первым заполняется электронами.

Затем последовательно заполняются электронами следующие подуровни: 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*. После 3*p*-подуровня электроны заполняют 4s-подуровень, так как он имеет меньшую энергию, чем 3*d*-подуровень.

Это объясняется тем, что энергия подуровня определяется суммой главного и побочного квантовых чисел, т. е. суммой $(n + l)$. Чем меньше эта сумма, тем меньше энергия подуровня. (Например, для 4*s*-подуровня $n + l =$

= 4 + 0 = 4, а для 3*d*-подуровня $n + l$ =3 + 2 = 5, поэтому $E_{4s} < E_{3d}$.)

Если суммы $n + l$ одинаковы для разных подуровней, то их энергия тем меньше, чем меньше главное квантовое число n. (Например, для 3*d*-подуровня $n + l$ = 3 + + 2 = 5 и для 4*p*-подуровня $n + l = 4 + 1 = 5$, но $E_{3d} < E_{4p}$, так как главное квантовое число 3*d*-подуровня равно 3, а 4*s*-подуровня — 4.)

Изложенные правила были сформулированы в 1951 г. советским ученым В. М. Клечковским (**правила Клечковского**).

Дальнейший порядок заполнения подуровней показан на рис. 2.

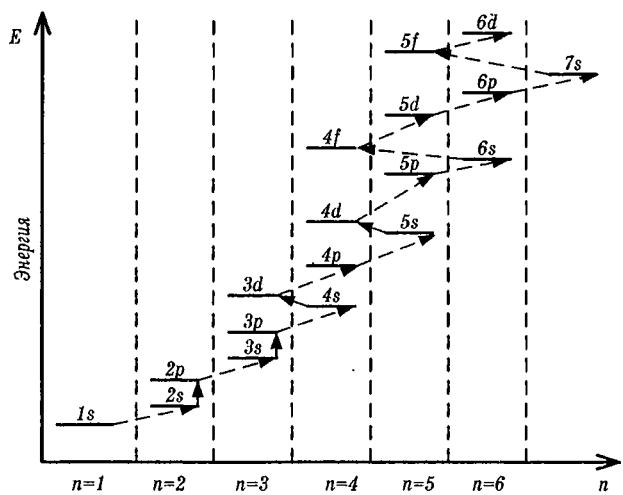


Рис. 2. Расположение подуровней по энергии и порядок их заполнения электронами (показан стрелками)

На подуровнях, которые показаны на рис. 2, может разместиться 112 электронов. В атомах известных элементов находится от 1 до 109 электронов. Поэтому другие подуровни в основных состояниях атомов не заполняются электронами.

Наконец, осталось выяснить вопрос, в каком порядке электроны заполняют орбитали одного подуровня. Для этого нужно познакомиться с **правилом Гунда**:

● **На одном подуровне электроны располагаются так, чтобы абсолютное значение суммы спиновых квантовых чисел (суммарного спина) было максимальным. Это соответствует устойчивому состоянию атома.**

Рассмотрим, например, какое расположение трех электронов на *p*-подуровне соответствует устойчивому состоянию атома:

1) $\boxed{\uparrow}\boxed{\downarrow}\boxed{\uparrow}$ 2) $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ 3) $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }$ 4) $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\downarrow}\boxed{\ }$

5) $\boxed{\downarrow}\boxed{\downarrow}\boxed{\downarrow}$?

Рассчитаем абсолютное значение суммарного спина для каждого состояния:

1) $\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$; 2) $\left|\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right| = \frac{3}{2}$;

3) $\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$; 4) $\left|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right| = \left|-\frac{1}{2}\right| = \frac{1}{2}$;

5) $\left|-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right| = \left|-\frac{3}{2}\right| = \frac{3}{2}$.

Максимальным абсолютным значением суммарного спина характеризуются состояния 2 и 5. Поэтому именно они соответствуют устойчивым состояниям атома.

Строение электронных оболочек (электронные конфигурации) атомов элементов I—IV периодов

Чтобы правильно изображать электронные конфигурации различных атомов, нужно знать:

1) число электронов в атоме (равно порядковому номеру элемента);
2) максимальное число электронов на уровнях, подуровнях;
3) порядок заполнения подуровней и орбиталей.

Элементы I периода:

$_1$H
Водород

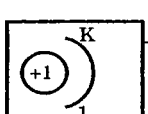
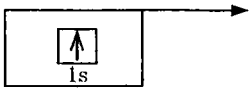


Схема электронного строения атома водорода

(Схемы электронного строения атомов показывают распределение электронов по энергетическим уровням)



Электронная формула атома водорода (читается: «один эс один») **(Электронные формулы атомов показывают распределение электронов по энергетическим подуровням)**



Электронно-графическая формула атома водорода **(Электронно-графические формулы атомов показывают распределение электронов по орбиталям и спины электронов)**

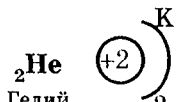


Схема электронного строения атома гелия

$1s^2$

Электронная формула атома гелия



Электронно-графическая формула атома гелия

В табл. 13–15 представлены схемы электронного строения, электронные и электронно-графические формулы атомов элементов II, III и IV периодов.

Таблица 13

Элементы II периода

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_3$Li Литий	K L +3 2 1	$1s^2 2s^1$	2s 1s
$_4$Be Берилий	K L +4 2 2	$1s^2 2s^2$	2s 1s
$_5$B Бор	K L +5 2 3	$1s^2 2s^2 2p^1$	2p 2s 1s

Окончание табл. 13

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{6}C$ Углерод	K L (+6) 2 4	$1s^2 2s^2 2p^2$	2p 2s 1s
$_{7}N$ Азот	K L (+7) 2 5	$1s^2 2s^2 2p^3$	2p 2s 1s
$_{8}O$ Кислород	K L (+8) 2 6	$1s^2 2s^2 2p^4$	2p 2s 1s
$_{9}F$ Фтор	K L (+9) 2 7	$1s^2 2s^2 2p^5$	2p 2s 1s
$_{10}Ne$ Неон	K L (+10) 2 8	$1s^2 2s^2 2p^6$	2p 2s 1s

Таблица 14

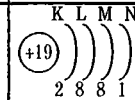
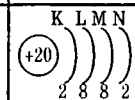
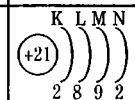
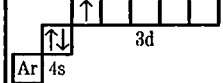
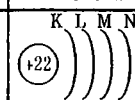
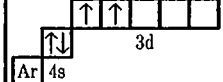
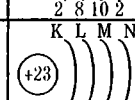
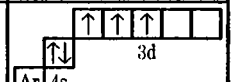
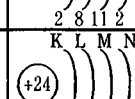
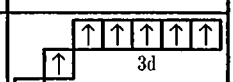
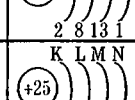
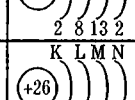
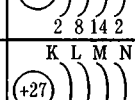
Элементы III периода

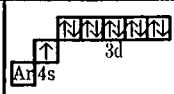
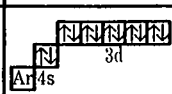
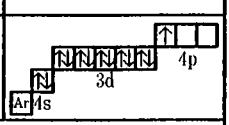
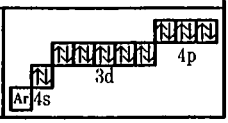
Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{11}Na$ Натрий	K L M (+11) 2 8 1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3s 2p 2s 1s
$_{12}Mg$ Магний	*Напишите самостоятельно*		
$_{13}Al$ Алюминий	K L M (+13) 2 8 3	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3p 3s 2p 2s 1s
Электронные конфигурации атомов $_{14}Si$, $_{15}P$, $_{16}S$, $_{17}Cl$ напишите самостоятельно			
$_{18}Ar$ Аргон	K L M (+18) 2 8 8	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3p 3s 2p 2s 1s

Для упрощения электронно-графических формул атомов элементов IV периода обозначим условно электронно-графическую формулу последнего элемента III периода — аргона Ar так: [Ar].

Таблица 15

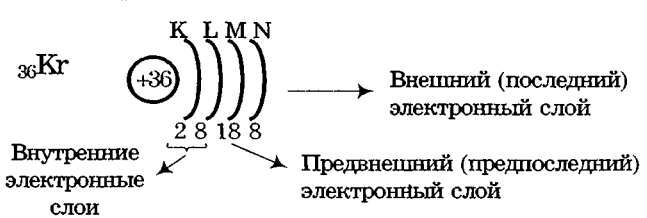
Элементы IV периода

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{19}$K Калий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	
$_{20}$Ca Кальций		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	
$_{21}$Sc Скандий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	
$_{22}$Ti Титан		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	
$_{23}$V Ванадий		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	
$_{24}$Cr Хром		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	
$_{25}$Mn Марганец		Электронные и электронно-графические формулы напишите самостоятельно	
$_{26}$Fe Железо		Электронные и электронно-графические формулы напишите самостоятельно	
$_{27}$Co Кобальт		Электронные и электронно-графические формулы напишите самостоятельно	

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Электронно-графическая формула
$_{28}$Ni Никель	K L M N (+28) 2 8 16 2	Электронные и электронно-графические формулы напишите самостоятельно	
$_{29}$Cu Медь	K L M N (+29) 2 8 18 1	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	
$_{30}$Zn Цинк	K L M N (+30) 2 8 18 2	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	
$_{31}$Ga Галий	K L M N (+31) 2 8 18 3	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$	
Электронные конфигурации атомов элементов $_{32}$Ge, $_{33}$As, $_{34}$Se, $_{35}$Br напишите самостоятельно			
$_{36}$Kr Криптон	K L M N (+36) 2 8 18 8	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	

В атомах хрома $_{24}$Cr и меди $_{29}$Cu происходит проскок (переход) одного электрона с 4*s*-подуровня на 3*d*-подуровень, что объясняется большой устойчивостью образующихся при этом электронных конфигураций $3d^5$ и $3d^{10}$ (см. табл. 15).

На примере атома криптона познакомимся с названиями электронных слоев:



Вопросы для контроля

1. Как формулируется принцип наименьшей энергии?

2. Почему принцип наименьшей энергии определяет порядок заполнения энергетических подуровней?
3. Чем определяется энергия подуровня?
4. Дайте формулировку правила Гунда. Приведите примеры.
5. Что показывают схемы электронного строения атомов?
6. Что показывают электронные формулы атомов?
7. Что показывают электронно-графические формулы атомов?
8. Сколько энергетических уровней заполняется электронами в атомах элементов первого периода (H и He)?
9. Посмотрите табл. 13. Сколько энергетических уровней заполняется электронами в атомах элементов второго периода?
10. Посмотрите табл. 14 и 15. Сколько электронных слоев в атомах элементов третьего периода? Четвертого периода?
11. В атомах каких элементов происходит проскок электрона с 4*s*- на 3*d*-подуровень?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Используйте правило Гунда и напишите электронно-графические формулы электронных конфигураций p^2, p^4, d^7.
2. Выполните задание к табл. 14.
3. Выполните задание к табл. 15.
4. В каком электронном слое — внешнем или предвнешнем — происходит увеличение числа электронов в атомах ряда элементов от $_{21}$Sc до $_{30}$Zn?
5. Сколько электронов находится на внешнем электронном слое в атомах ряда элементов от $_{21}$Sc до $_{30}$Zn?
6. Сколько электронов находится на внешнем электронном слое в атомах благородных газов?

§ 3.5. Периодическая система химических элементов и электронное строение атомов

Теория строения атома показала, что периодическая система Д.И. Менделеева является классификацией химических элементов по электронным структурам их атомов.

В табл. 16 показаны электронные схемы атомов элементов I—IV периодов.

В атомах элементов **I периода** (H и He) электроны заполняют **один** энергетический уровень (K); в атомах элементов **II периода** (от Li до Ne) электроны заполняют два энергетических уровня (K и L); в атомах элементов **III периода** (от Na до Ar) — три энергетических уровня (K, L и M); в атомах элементов **IV периода** (от K

Таблица 16

Схемы электронного строения атомов элементов 1—4 периодов

Периоды	Группы I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 1 (+1) 1										2 He (+2) 2
2	Li 3 (+3) 2 1	Be 4 (+4) 2 2	5 B (+5) 2 3	6 C (+6) 2 4	7 N (−7) 2 5	8 O (+8) 2 6	9 F (−9) 2 7				10 Ne (+10) 2 8
3	Na 11 (+11) 2 8 1	Mg 12 (+12) 2 8 2	13 Al (+13) 2 8 3	14 Si (−14) 2 8 4	15 P (+15) 2 8 5	16 S (−16) 2 8 6	17 Cl (−17) 2 8 7				18 Ar (+18) 2 8 8
4	K 19 (+19) 2 8 8 1	Ca 20 (+20) 2 8 8 2	Sc 21 (+21) 2 8 9 2	Ti 22 (−22) 2 8 10 2	V 23 (+23) 2 8 11 2	Cr 24 (−24) 2 8 13 1	Mn 25 (+25) 2 8 13 2	Fe 26 (−26) 2 8 14 2	Co 27 (+27) 2 8 15 2	Ni 28 (+28) 2 8 16 2	
	29 Cu (+29) 2 8 18 1	30 Zn (+30) 2 8 18 2	31 Ga (+31) 2 8 18 3	32 Ge (+32) 2 8 18 4	33 As (+33) 2 8 18 5	34 Se (−34) 2 8 18 5	35 Br (−35) 2 8 18 7				36 Kr (+36) 2 8 18 8

до Kr) — четыре энергетических уровня (K, L, M и N). Аналогично в атомах элементов **V периода** электроны заполняют **пять** уровней и т. д.

Вы видите что **число заполняемых энергетических уровней (электронных слоев) в атомах всех элементов данного периода равно номеру периода.** Поэтому можно дать следующее определение периода:

● **Период — это последовательность элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронных слоев. Это число равно номеру периода.**

В атомах всех известных элементов электроны заполняют от 1 до 7 энергетических уровней, поэтому периодическая система состоит из семи периодов.

Каждый период начинается щелочным металлом (кроме первого периода), в атомах которого на внешнем электронном слое имеется один *s*-электрон; электронное строение внешнего слоя — ns^1 (n — номер периода).

Каждый период заканчивается благородным газом. В атомах всех благородных газов (кроме He) на внешнем электронном слое имеются два *s*- и шесть *p*-электронов, электронное строение внешнего слоя ns^2np^6 (n — номер периода).

Восемь электронов (**электронный октет**) — это максимальное число электронов на внешнем электронном слое атомов. Внешний электронный слой, который содержит 8 электронов, называется **завершенным.** Атомы благородных газов имеют завершенный внешний электронный слой, завершенной называется также электронная структура атома гелия He — $1s^2$. Завершенные электронные слои являются очень устойчивыми (стабильными). Атомы всех других элементов имеют незавершенные внешние электронные слои.

Элементы $_3$Li, $_{11}$Na, $_{19}$K находятся в **главной подгруппе I группы**; их атомы имеют на внешнем слое **1 электрон** (см. табл. 16).

Элементы $_4$Be, $_{12}$Mg, $_{20}$Ca находятся в **главной подгруппе II группы**; их атомы имеют на внешнем слое **2 электрона.**

Аналогично атомы элементов **главной подгруппы III группы** ($_5$B, $_{13}$Al, $_{31}$Ga и др.) имеют на внешнем слое **3 электрона** и т. д

Следовательно, число электронов на внешнем слое атомов элементов главных подгрупп (кроме He) равно номеру группы, в которой находятся элементы.

Поэтому главную подгруппу любой группы можно определить так:

● **Главная подгруппа — это вертикальный ряд элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронов на внешнем электронном слое. Это число равно номеру группы.**

Элементы, которые находятся в одной подгруппе, являются **элементами-аналогами**, так как они имеют некоторые общие свойства (одинаковую высшую валентность, одинаковые формы оксидов и гидроксидов и др.). Эти *общие свойства объясняются одинаковым строением внешнего электронного слоя*.

Теперь мы можем объяснить причину периодического изменения свойств элементов и их соединений при увеличении порядкового номера, т. е. раскрыть *физический смысл периодического закона Д. И. Менделеева*.

При увеличении порядкового номера последовательно увеличивается общее число электронов в атомах элементов, а число электронов на внешнем электронном слое изменяется периодически (в каждом периоде, кроме первого, это число изменяется от 1 у первого элемента до 8 у последнего элемента периода).

Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений при увеличении порядкового номера объясняется тем, что периодически повторяется строение внешнего электронного слоя в атомах элементов.

Все элементы разделяются на *4 электронных семейства*.

s-Элементы (элементы *s*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *s*-подуровень внешнего электронного слоя.

Первые два элемента каждого периода — это *s*-элементы. Они составляют главные подгруппы I и II групп.

p-Элементы (элементы *p*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного слоя.

В каждом периоде (кроме первого и седьмого) имеется шесть *p*-элементов; они находятся в конце периода. *p*-Элементы составляют главные подгруппы III—VIII групп.

d-Элементы (элементы *d*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *d*-подуровень предвнешнего электронного слоя.

В IV—VI больших периодах имеется по десять *d*-элементов. В IV и V периодах они находятся между *s*- и *p*-элементами. *d*-Элементы составляют побочные подгруппы всех восьми групп.

Сформулируем определение побочной подгруппы.

● **Побочная подгруппа — это вертикальный ряд *d*-элементов, которые имеют одинаковое суммарное число электронов на *d*-подуровне предвнешнего слоя и *s*-подуровне внешнего слоя. Это число обычно равно номеру группы.**

Например:

Побочная подгруппа IV группы

$$_{22}\mathrm{Ti}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \frac{4s^2 3d^2}{4\bar{e}}$$

$$_{40}\mathrm{Zr}\ \ldots\ 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \frac{5s^2 4d^2}{4\bar{e}}$$

Побочная подгруппа VI группы

$$_{24}\mathrm{Cr}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \frac{4s^1 3d^5}{6\bar{e}}$$

$$_{41}\mathrm{Mo}\ldots\ 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \frac{5s^1 4d^5}{6\bar{e}}$$

f-Элементы (элементы *f*-семейства) — это элементы, в атомах которых последним заполняется *f*-подуровень третьего снаружи электронного слоя.

f-Элементы находятся в VI и VII периодах. Каждый из этих периодов содержит 14 *f*-элементов. *f*-Элементами являются лантаноиды и актиноиды, которые располагаются в нижней части периодической системы.

Вопросы для контроля

1. Чему равно число электронных слоев в атомах всех элементов данного периода?
2. Что такое период?
3. Почему периодическая система элементов состоит из семи периодов?
4. Чему равно максимальное число электронов на внешнем электронном слое атома?
5. Какой электронный слой называется завершенным?
6. Атомы каких элементов имеют завершенный электронный слой?
7. Чему равно число электронов на внешнем слое атомов элементов главных подгрупп?
8. Что такое главная подгруппа?
9. Как называются элементы, которые находятся в одной подгруппе?
10. Чем объясняются некоторые общие свойства элементов одной главной подгруппы?
11. Чем объясняется периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений при увеличении порядкового номера?
12. Какие элементы называются *s*-элементами? Сколько *s*-элементов в каждом периоде?
13. Какие элементы называются *p*-элементами? Сколько *p*-элементов в каждом периоде (кроме первого и седьмого)?
14. Какие элементы называются *d*-элементами? Сколько *d*-элементов в каждом большом периоде?
15. Какие элементы называются *f*-элементами? В каких периодах находятся и где располагаются в периодической системе *f*-элементы?
16. Что такое побочная подгруппа?

Упражнения для самостоятельной работы

1. По положению элементов в периодической системе определите число электронных слоев и число электронов на внешнем

электронном слое в атомах: а) углерода $_{6}C$; б) серы $_{16}S$; в) цезия $_{55}Cs$; г) кальция $_{20}Ca$; д) висмута $_{83}Bi$; е) йода $_{53}I$; ж) ксенона $_{54}Xe$. Напишите для каждого из этих элементов электронную и электронно-графическую формулы внешнего электронного слоя.

2. Укажите, к какому электронному семейству относится каждый из следующих элементов: а) $_{6}C$; б) $_{56}Ba$; в) $_{41}Nb$; г) $_{35}Br$; д) $_{37}Rb$; е) $_{26}Fe$; ж) $_{17}Cl$. Какой подуровень заполняется последним в атомах этих элементов?
3. По электронной формуле внешнего электронного слоя атома определите, какой это элемент. Напишите его название, символ и порядковый номер: а) $3s^23p^4$; б) $4s^24p^6$; в) $2s^22p^1$, г) $5s^25p^3$; д) $6s^26p^2$; е) $5s^25p^2$; ж) $3s^23p^3$. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
4. Чему равно общее число *s*-элементов в периодической системе? Напишите символы и порядковые номера всех *s*-элементов.
5. Атомы каких трех элементов имеют структуру внешнего электронного слоя $4s^1$? Напишите их символы и названия. К каким электронным семействам они относятся? Чем отличаются они по электронному строению?
6. У какого элемента начинает заполняться $3d$-подуровень? Сколько электронов на внешнем слое атома этого элемента? У какого элемента заканчивается заполнение $3d$-подуровня? Сколько электронов на внешнем слое атома этого элемента?
7. У какого элемента начинается заполнение $4p$-подуровня и у какого элемента заканчивается?
8. Определите положение элементов в периодической системе (период, группа, подгруппа) по электронным формулам:
   а) $1s^22s^22p^63s^23p^4$;
   б) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^5$ (или $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$);
   в) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}$ (или $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$);
   г) $1s^22s^22p^1$;
   д) $1s^22s^22p^63s^1$;
   е) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^5$ (или $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$);
   ж) $1s^22s^1$.

Модель решения задания 8

$$\underbrace{1s^2}\ \underbrace{2s^2\ 2p^6}\ \underbrace{3s^2}$$

В атоме три электронных слоя, значит, элемент находится в **III периоде.**

Последним в атоме заполняется *s*-подуровень, следовательно, это элемент **главной подгруппы.** На внешнем электронном слое атома находятся два электрона, поэтому это элемент **II группы** *магний Mg.*

Тест № 3
по теме: «Строение атома»
(Число правильных ответов — 6)

Вариант I

1. Чему равно массовое число атома?
   Ⓐ числу протонов в атоме Ⓑ числу нейтронов в атоме
   Ⓒ числу нуклонов в атоме Ⓓ числу электронов в атоме
2. Чему равно число нейтронов в атоме $^{31}_{15}P$?
   Ⓐ 31 Ⓑ 16 Ⓒ 15 Ⓓ 46
3. Какое квантовое число характеризует направление электронного облака в пространстве?
   Ⓐ n Ⓑ l Ⓒ m_l Ⓓ m_s
4. Какие значения принимает магнитное квантовое число для орбиталей d-подуровня?
   Ⓐ 0, 1, 2 Ⓑ −2, −1, 0, +1, +2
   Ⓒ −1, 0, +1 Ⓓ 1, 2, 3
5. Чему равно число орбиталей на f-подуровне?
   Ⓐ 1 Ⓑ 3 Ⓒ 5 Ⓓ 7
6. Атомы какого элемента имеют электронную конфигурацию внешнего слоя: ... $4s^2 4p^5$?
   Ⓐ $_{35}Br$ Ⓑ $_{7}N$ Ⓒ $_{33}As$ Ⓓ $_{23}V$

Вариант II

1. Чем отличаются атомы изотопов одного элемента?
   Ⓐ числом протонов Ⓑ числом нейтронов
   Ⓒ зарядом ядра Ⓓ числом электронов
2. Чему равно массовое число атома азота $_{7}N$, который содержит 8 нейтронов?
   Ⓐ 14 Ⓑ 15 Ⓒ 16 Ⓓ 17
3. Какое квантовое число характеризует размер электронного облака?
   Ⓐ n Ⓑ l Ⓒ m_l Ⓓ m_s

4. Какие значения принимает орбитальное квантовое число для второго энергетического уровня?

Ⓐ 0, 1, 2 Ⓑ −2, −1, 0, +1, +2

Ⓒ 0, 1 Ⓓ 1

5. Как обозначается подуровень, для которого $n = 4$ и $l = 0$?

Ⓐ $4f$ Ⓑ $4d$ Ⓒ $4p$ Ⓓ $4s$

6. Атомы какого элемента имеют электронную конфигурацию внешнего слоя: ... $3s^2 3p^4$?

Ⓐ $_{6}C$ Ⓑ $_{14}Si$ Ⓒ $_{16}S$ Ⓓ $_{24}Cr$

§ 3.6. Зависимость свойств элементов от строения их атомов. Значение периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов при увеличении порядкового номера.

Важнейшими свойствами элементов являются **металличность** (металлические свойства) и **неметалличность** (неметаллические свойства).

Металличность — это способность атомов элемента отдавать электроны. Количественной характеристикой металличности элемента является энергия ионизации (I).

Энергия ионизации атома — это количество энергии, которое необходимо для отрыва электрона от атома элемента (Э), т. е. для превращения атома в положительно заряженный ион:

$$Э^0 + I = Э^+ + \bar{e}$$

Чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон, тем сильнее металлические свойства элемента.

Неметалличность — это способность атомов элемента **присоединять** электроны.

Количественной характеристикой неметалличности элемента является сродство к электрону ($E_{ср.}$). **Сродство**

к электрону — это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. при превращении атома в отрицательно заряженный ион:

$$Э^0 + \bar{e} = Э^- + E_{ср}$$

Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон, тем сильнее неметаллические свойства элемента.

Универсальной характеристикой металличностн и неметалличности элементов является электроотрицательность элемента (ЭО).

● **Электроотрицательность элемента характеризует способность его атомов притягивать к себе электроны, которые участвуют в образовании химических связей с другими атомами в молекуле.**

Чем больше металличность, тем меньше ЭО.

Чем больше неметалличность, тем больше ЭО.

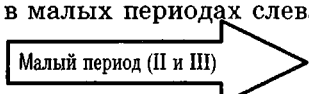
При определении значений относительной электроотрицательности различных элементов за единицу принята ЭО лития (табл. 17).

Таблица 17

Относительная электроотрицательность элементов I–IV периодов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 2,1	—						He —
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne —
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar —
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe Co Ni 1,8 1,9 1,9
	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr —

Рассмотрим, как изменяются некоторые характеристики элементов в малых периодах слева направо:



— Заряд ядер атомов увеличивается

— Число электронных слоев атомов не изменяется

— Число электронов на внешнем слое атомов увеличивается от 1 до 8
— Радиус атомов уменьшается
— Прочность связи электронов внешнего слоя с ядром увеличивается
— Энергия ионизации увеличивается
— Сродство к электрону увеличивается
— Электроотрицательность увеличивается
— Металличность элементов уменьшается
— Неметалличность элементов увеличивается

В больших периодах с увеличением заряда ядер электронное строение атомов изменяется сложнее, чем в малых периодах. Поэтому и изменение свойств элементов в больших периодах более сложное.

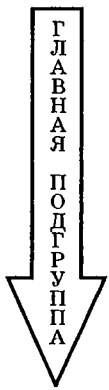
Рассмотрим это изменение свойств на примере четвертого периода. Он начинается, как и малые периоды, двумя *s*-элементами — K и Ca, в атомах которых на внешнем слое находится соответственно 1 и 2 электрона. Эти элементы имеют наибольшие радиусы атомов среди всех элементов IV периода, поэтому электроны внешнего слоя слабо связаны с атомами, и эти элементы являются типичными металлами. Эти элементы имеют самые низкие в IV периоде значения ЭО.

В атомах следующих десяти элементов (от Sc до Zn) происходит заполнение *d*-подуровня предвнешнего слоя; на внешнем слое число электронов в атомах всех этих элементов равно 2 или 1 (Cr, Cu). Радиусы атомов *d*-элементов мало различаются между собой. Поэтому *d*-элементы похожи по своим свойствам — все они являются металлами (но менее активными, чем K и Ca, которые имеют меньшие заряды ядер и бóльшие радиусы атомов). ЭО всех *d*-элементов IV периода изменяется в небольшом интервале от 1,3 до 1,9.

В атомах последних шести элементов IV периода (от Ga до Kr) заполняется *p*-подуровень внешнего слоя, поэтому количество электронов на внешнем слое увеличивается от 3 до 8. Радиусы атомов этих элементов уменьшаются слева направо. Уменьшение радиуса атомов и увеличение числа электронов на внешнем слое являются причиной уменьшения металличности и уве-

личения неметалличности элементов слева направо. ЭО этих элементов изменяется от 1,6 у Ga до 2,8 у Br.

Рассмотрим, как изменяются некоторые характеристики элементов в главных подгруппах сверху вниз:



— Число электронных слоев атомов увеличивается
— Число электронов на внешнем слое атомов одинаково
— Радиус атомов увеличивается
— Прочность связи электронов внешнего слоя с ядром уменьшается
— Энергия ионизации уменьшается
— Сродство к электрону уменьшается
— Электроотрицательность уменьшается
— Металличность элементов увеличивается
— Неметалличность элементов уменьшается

В малых периодах **закономерно изменяется высшая валентность элементов**: во втором периоде от I у Li до V у N; в третьем периоде от I у Na до VII у Cl. В большом четвертом периоде высшая валентность увеличивается от I у K до VII у Mn; у следующих элементов она понижается до II у Zn, а потом снова увеличивается от III у Ga до VII у Br.

Периодическое изменение высшей валентности объясняется периодическим изменением числа **валентных электронов** в атомах.

Валентные электроны — это электроны, которые могут участвовать в образовании химических связей.

В атомах *s*- и *p*-элементов валентными являются, как правило, все электроны внешнего слоя.

В атомах *d*-элементов валентными являются электроны внешнего слоя (2 или 1), а также все или некоторые *d*-электроны предвнешнего слоя.

Число валентных электронов для большинства элементов равно номеру группы.

Значение периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Ученые разных стран — У. Одлинг и Дж. Ньюлендс (Англия), Ж. Дюма́ и А. Шанкуртуа́ (Франция),

И. Деберейнер и Л. Мейер (Германия) и другие пытались классифицировать химические элементы. Они установили существование групп похожих по свойствам элементов, но не обнаружили взаимосвязь всех химических элементов. Эту взаимосвязь открыл великий русский ученый Д. И. Менделеев и выразил ее в периодическом законе. На основе периодического закона Д. И. Менделеев предсказал существование двенадцати элементов, которые в то время еще не были открыты, и определил их положение в периодической системе. Свойства трех из этих элементов он подробно описал и условно назвал их «экабором», «экаалюминием» и «экасилицием», так как считал, что эти элементы должны быть похожи по свойствам на бор, алюминий и кремний. Через несколько лет (еще при жизни Менделеева) эти элементы были открыты и получили названия *галлий* Ga, *скандий* Sc и *германий* Ge.

Физический смысл периодического закона стал понятен после создания теории строения атома. Но сама эта теория развивалась на основе периодического закона и периодической системы.

Периодический закон — один из основных законов природы и важнейший закон химии. Современный этап развития химической науки начинается с открытия периодического закона. Он помогает ученым создавать новые химические элементы и новые соединения элементов, получать вещества с нужными свойствами. Этот закон играет важную роль в развитии всего естествознания (физики, биологии и других наук).

Периодический закон имеет большое философское значение — он подтвердил наиболее общие законы развития природы.

Вопросы для контроля

1. Что такое металличность элементов? Что является количественной характеристикой металличности?
2. Что такое неметалличность элементов? Что является количественной характеристикой неметалличности?
3. Что характеризует электроотрицательность?
4. Как изменяются радиус атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, металличность и неметалличность элементов в малых периодах?

5. Почему *d*-элементы одного периода похожи по свойствам? Почему все *d*-элементы являются металлами?
6. Почему в главных подгруппах сверху вниз металличность элементов увеличивается, а неметалличность уменьшается? Как изменяется ЭО в главных подгруппах?
7. Какие электроны называются валентными электронами?
8. Почему высшая валентность элементов изменяется периодически?
9. Какие электроны являются валентными в атомах *s*-, *p*- и *d*-элементов?
10. Какое значение имеют периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева?

Упражнения для самостоятельной работы

1. По положению элементов в периодической системе определите, какой элемент имеет бóльшую ЭО; бóльший радиус атома:
   а) йод $_{53}$I или бром $_{35}$Br;
   б) олово $_{50}$Sn или йод $_{53}$I;
   в) магний $_{12}$Mg или барий $_{56}$Ba;
   г) ртуть $_{80}$Hg или астат $_{85}$At;
   д) фосфор $_{15}$P или висмут $_{83}$Bi. Ответ объясните.
2. Мышьяк $_{33}$As и бром $_{35}$Br являются неметаллами. Металлом или неметаллом является селен $_{34}$Se?
3. Какой элемент имеет самую большую ЭО? Почему?
4. Напишите символы всех металлов третьего периода, если первым неметаллом в этом периоде является кремний.
5. Напишите символы всех неметаллов второго периода, если первым неметаллом в этом периоде является бор.
6. Напишите символы всех неметаллов главной подгруппы V группы, если известно, что в этой подгруппе два элемента являются металлами.
7. В главных подгруппах двух групп находятся только металлы. Какие это группы?
8. Как изменяется число элементов-неметаллов в главных подгруппах I—VII групп?
9. Сколько металлов в четвертом периоде, если известно, что первым элементом-неметаллом в этом периоде является мышьяк $_{33}$As?
10. Сколько валентных электронов в атомах следующих элементов: $_{4}$Be, $_{15}$P, $_{17}$Cl, $_{25}$Mn, $_{50}$Sn, $_{42}$Mo, $_{6}$C, $_{16}$S?
11. Атомы каких элементов — металлов или неметаллов — имеют обычно бóльшее число электронов на внешнем электронном слое?
12. Напишите символы всех элементов, атомы которых содержат пять валентных электронов. Напишите формулы высших оксидов этих элементов.
13. Какой из двух элементов обладает более выраженными неметаллическими свойствами: а) C или Si; б) Cl или I; в) N или As; г) S или Se?

§ 3.7. 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 обусловливают 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 обусловливает существование молекул ионных соединений и ионных кристаллических решеток.

Металлическая связь существует 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

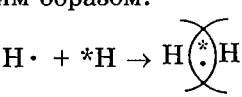
При образовании химической связи между атомами главную роль играют их **валентные электроны**, т. е. электроны, которые находятся на внешнем электронном слое и наименее прочно связаны с ядром атома.

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 восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки. Каким образом это происходит?

В 1916 г. Г. Н. Льюис (США) высказал мысль 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 сближении 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.**

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 $r_0 = 0{,}74$Å. Следовательно, таково расстояние между ядрами атомов водорода в образующейся устойчивой молекуле H_2. Эта величина меньше суммы двух атомных радиусов (0,53Å + 0,53Å = 1,06Å).

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. 3.

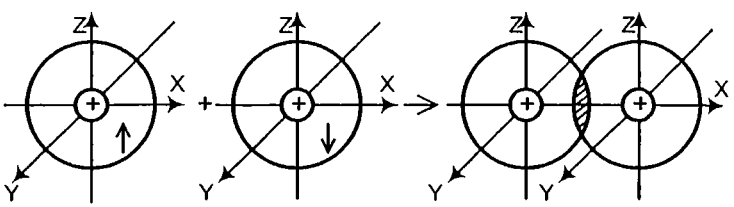
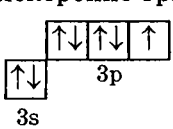
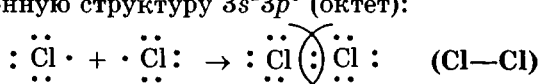


Рис. 3. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы водорода

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):



Перекрывание электронных облаков в молекуле хлора показано на рис. 4.

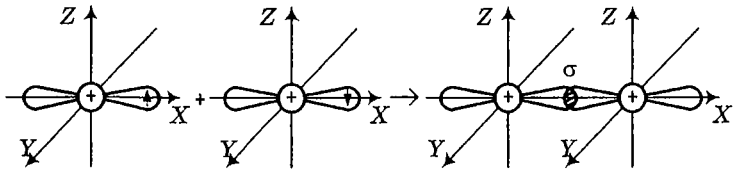


Рис. 4. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле хлора

● **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. 3, 4, 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.**

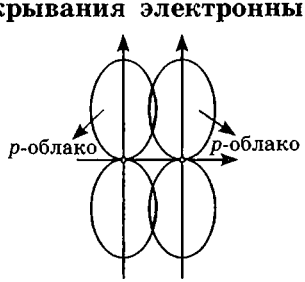


Рис. 5. Образование π-связи двумя *p*-облаками

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. 5.

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.**

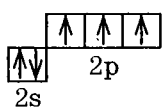
Если связь между двумя атомами образована **двумя** общими электронными парами, то такая связь называется **двойной связью: A = B.** Любая двойная связь состоит из **одной σ-связи** и **одной π-связи.**

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

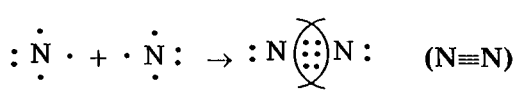
Двойные и тройные связи имеют общее название **кратные связи.**

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. 6 показано перекрывание электронных облаков в молекуле азота.

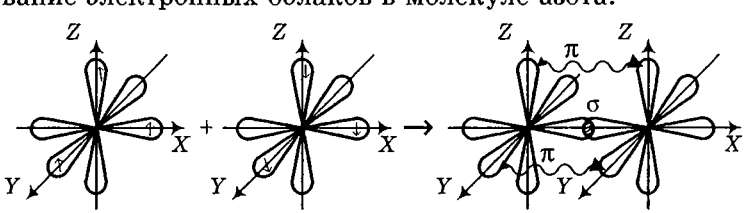


Рис. 6. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле азота

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

Полярность связи зависит от **электроотрицательности** элементов, атомы которых участвуют в образовании связи (см. § 3.6).

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:**

$$\overset{+\delta}{\mathbf{A}} :\rightarrow \overset{-\delta}{\mathbf{B}}$$

$$ЭО_A < ЭО_B$$

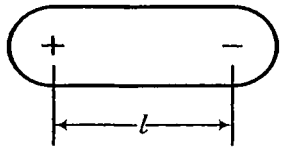
В результате смещения электронной плотности на атоме с большей ЭО возникает избыточный отрицательный заряд ($-\delta$), а на атоме с меньшей ЭО — положительный заряд ($+\delta$).

● **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.**

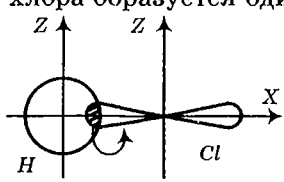
Дипольный момент $\vec{\mu}$ равен произведению заряда δ **на длину диполя *l*:**

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

Чем больше дипольный момент, тем больше полярность связи и молекулы. Дипольный момент является **векторной величиной.** Вектор дипольного момента направлен от центра положительного заряда к центру отрицательного заряда.

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 HI → HBr → 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
ΔЭО:	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 моментов 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. 7. Каждая связь О—Н является полярной связью, так как ЭО(О) > ЭО(Н); области перекрывания электронных облаков смещаются к атому кислорода, на котором возникает избыточный отрицательный заряд. На атомах водорода возникают избыточные положительные заряды. Отталкивание между этими одноименными зарядами обусловливает увеличение угла между связями до 104,5°. Схематично строение молекулы воды с изображением дипольных моментов связей О—Н и дипольного момента молекулы в целом показано на рис. 8.

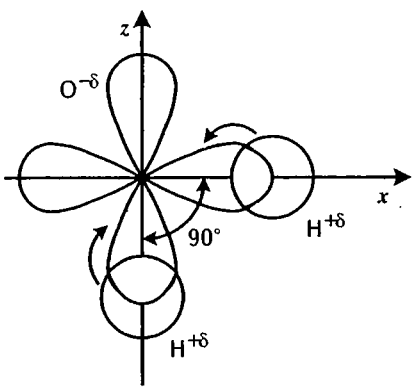


Рис.7. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле воды

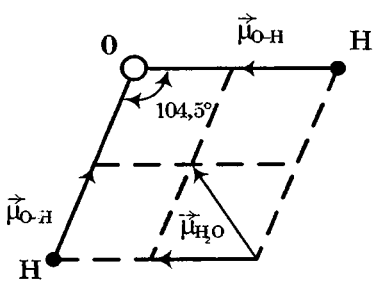


Рис. 8. Определение дипольного момента молекулы воды

Дипольный момент молекулы воды равен сумме дипольных моментов двух связей О—Н:

$$\bar{\mu}(H_2O) = \bar{\mu}(O-H) + \bar{\mu}(O-H)$$

Эта сумма определяется по правилу параллелограмма. Как видно из рис. 8, 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.

Вопросы для контроля

1. Какие вещества существуют в виде свободных атомов?
2. Что называется химической связью?
3. Какова природа сил, которые обусловливают химическую связь?
4. Какие структуры могут образоваться в результате связывания атомов?
5. Какие типы химической связи вы знаете?
6. Какие электроны называются валентными электронами?
7. Какие электронные структуры внешнего слоя стремятся приобрести атомы при образовании химической связи?
8. Как объяснял образование ковалентной связи Г. Льюис?
9. Как изменяется энергия системы взаимодействующих атомов при образовании химической связи?
10. Что происходит с электронными облаками при образовании ковалентной связи?
11. Что представляет собой область перекрывания электронных облаков?
12. В каком случае ковалентная связь называется одинарной (простой) связью?
13. Какие связи называются σ-связями? Что такое π-связи? Какие электронные облака могут участвовать в образовании π-связей?
14. Что характеризует кратность связи?
15. Какие связи называются: а) двойными; б) тройными; в) кратными?
16. Что характеризует электроотрицательность элемента?
17. Какая связь называется: а) неполярной связью; б) полярной связью?
18. Что такое диполь? Что называется длиной диполя?
19. Чему равен дипольный момент?
20. От чего зависит полярность (дипольный момент) двухатомных молекул?

21. Чему равен дипольный момент молекул, которые состоят из трех или большего числа атомов?
22. Является ли молекула воды диполем?

§ 3.8. Валентность элементов в ковалентных соединениях. Гибридизация орбиталей. Направленность ковалентной связи. Пространственное строение молекул

Теория строения атома и теория ковалентной связи объясняют физический смысл понятия «валентность элемента» (начальные сведения о валентности см. в § 1.6).

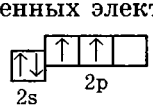
В образовании ковалентных связей участвуют неспаренные электроны, поэтому валентность элемента (т. е. число химических связей, которые образует атом этого элемента) определяется **числом неспаренных электронов в его атоме.**

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.**

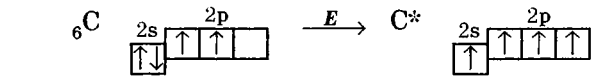
Возбуждение атома при образовании химических связей обычно представляет собой **разъединение спаренных электронов и переход одного из них с данного подуровня на свободную орбиталь другого подуровня.** Как правило, этот переход происходит в пределах одного энергетического уровня. В процессе возбуждения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

2*s*-подуровня переходит на свободную орбиталь 2*p*-подуровня, в результате число неспаренных электронов увеличивается до четырех:



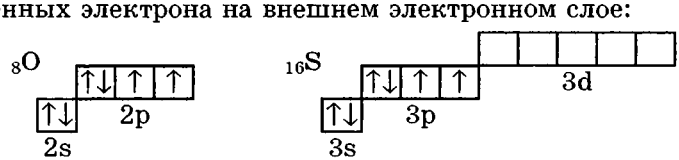
В возбужденном состоянии углерод является **четырехвалентным**. Такую валентность углерод проявляет в большинстве соединений.

Таким образом, **переход атома в возбужденное состояние обусловливает 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 (§ 1.6).

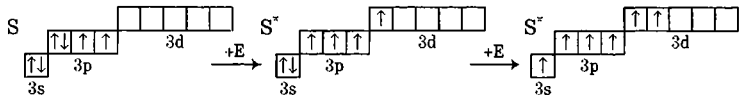
Например, атомы **кислорода O** и **серы S** имеют одинаковую конфигурацию внешнего электронного слоя — s^2p^4, так как кислород и сера находятся в главной подгруппе VI группы. В основном (невозбужденном) состоянии атомы кислорода и серы имеют по два неспаренных электрона на внешнем электронном слое:



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

Атом кислорода при образовании химических связей 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. 18.

Данные табл. 18 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 в следующем параграфе.)

Таблица 18

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 возбужденном 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

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**.

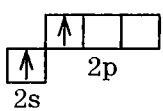
● **Гибридизация атомных орбиталей — это смешение атомных орбиталей (электронных облаков) различного типа** (например, *s*- и *p*-орбиталей), **в результате которого образуются одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали.**

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 2*s*-орбитали и одной 2*p*-орбитали образуются две гибридные орбитали (рис. 9), которые располагаются на одной линии (угол между орбиталями 180°).

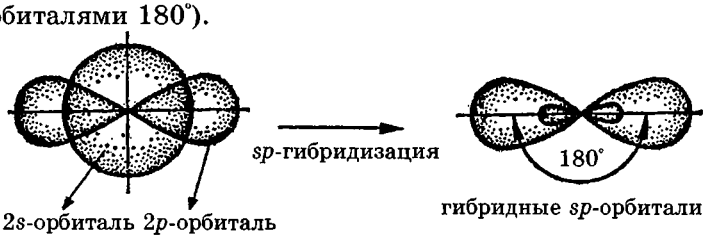


Рис. 9. Образование гибридных *sp*-орбиталей в атоме бериллия

sp-Гибридные орбитали атома бериллия перекрываются с *p*-орбиталями атомов хлора с образованием двух σ-связей (рис. 10).



Рис. 10. Перекрывание электронных облаков в молекуле $BeCl_2$

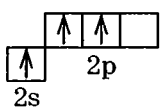
Гибридные *sp*-облака всегда располагаются под углом 180°, поэтому для молекул, которые содержат *sp*-гибридизованные атомы, характерно **линейное строение.**

Каждая связь Be—Cl является **полярной связью,** так как ЭО(Cl) > ЭО(Be). Векторы дипольных моментов двух связей Be—Cl в молекуле $BeCl_3$ 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: $2s^1 2p^2$.



В результате гибридизации 2*s*-орбитали и двух 2*p*-орбиталей образуются **три** гибридные орбитали, которые располагаются в одной плоскости; угол между орбиталями 120° (рис.11).

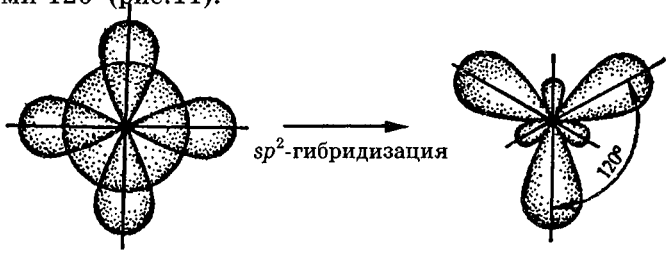


Рис. 11. Образование гибридных sp^2-орбиталей в атоме бора

Гибридные sp^2-орбитали атома бора перекрываются с *p*-орбиталями трех атомов хлора с образованием трех σ-связей (рис. 12).

Молекула BCl_3 имеет форму **равностороннего треугольника.**

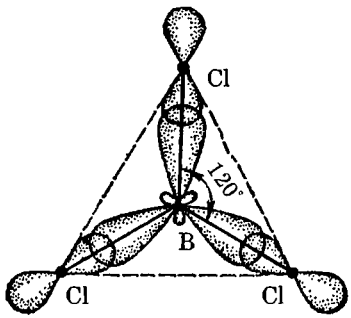
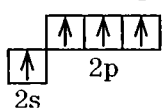


Рис. 12. Перекрывание электронных облаков в молекуле BCl_3

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 результате гибридизации 2*s*-орбитали и трех 2*p*-орбиталей образуются четыре гибридные орбитали, которые располагаются под углом 109,5° друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 13).

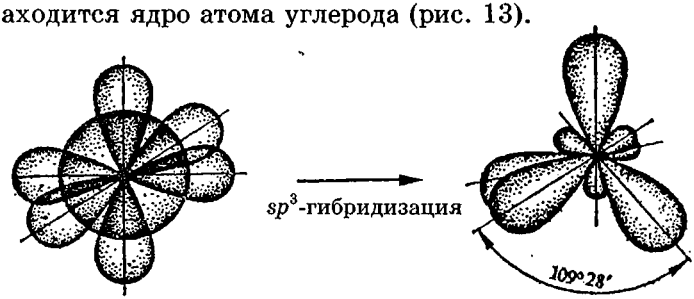


Рис. 13. Образование гибридных sp^3-орбиталей в атоме углерода

При перекрывании гибридных sp^3-орбиталей с s-орбиталями четырех атомов водорода образуются четыре σ-связи (рис. 14). Молекула CH_4 имеет форму **тетраэдра**. Дипольный момент этой молекулы (т. е. векторная сумма дипольных моментов связей С—Н) равен нулю, следовательно, молекула является **неполярной**.

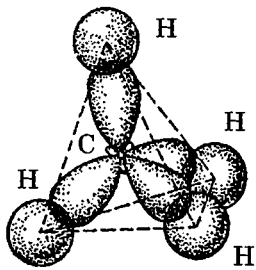


Рис. 14. Перекрывание электронных облаков в молекуле CH_4

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 обусловливает определенное пространственное строение молекул ковалентных соединений.

Наиболее распространенные геометрические формы молекул различного типа представлены в табл. 19.

Таблица 19

Пространственное строение молекул различного типа

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

Вопросы для контроля

1. Чем определяется валентность элемента в ковалентных соединениях?
2. В результате чего может увеличиваться число неспаренных электронов в атомах?
3. Что такое возбужденное состояние атома?
4. Что обычно представляет собой возбуждение атома при образовании им химических связей?
5. Что является причиной переменной валентности многих элементов?
6. Чем объясняется существование элементов с постоянной валентностью?
7. Чему равно максимальное число неспаренных электронов в возбужденных состояниях атомов для большинства элементов?
8. Что такое гибридизация атомных орбиталей?
9. Какие типы гибридизации являются наиболее важными? Сколько гибридных орбиталей образуется в результате: *sp*-, sp^2-, sp^3-гибридизации?
10. Какое геометрическое строение характерно для молекул, которые содержат *sp*-гибридизованные атомы?
11. Какова геометрическая форма молекул типа AB_3, которые содержат sp^2-гибридизованный атом А?
12. Какова геометрическая форма молекул типа AB_4, которые содержат sp^3-гибридизованный атом А?
13. Почему ковалентные связи имеют определенную направленность? Что она обусловливает?
14. Назовите известные вам виды пространственного строения молекул. Приведите примеры молекул.

Задания для самостоятельной работы

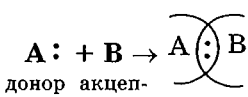
1. Для атомов элементов 2-го и 3-го периодов (см. табл. 18) напишите электронные и электронно-графические формулы внешнего электронного слоя в возможных возбужденных состояниях.
2. Какой тип гибридизации характерен для: а) кремния в $SiCl_4$; б) магния в $MgBr_2$; в) алюминия в $AlBr_3$? Нарисуйте схемы перекрывания электронных облаков в данных молекулах. Какова геометрическая форма этих молекул? Являются ли они полярными или неполярными?
3. Какие из следующих молекул являются полярными и какие неполярными: OF_2, $MgBr_2$, PCl_3, BCl_3, H_2S, $AlBr_3$? Почему?
4. Как указано в табл.19, молекула оксида углерода (IV) CO_2 имеет линейную форму. Сколько σ- и π-связей в этой молекуле? Какие электронные облака атома углерода участвуют в образовании этих связей? Является ли молекула CO_2 полярной или неполярной?

§ 3.9. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Ионная, металлическая, водородная связи. Межмолекулярные взаимодействия. Типы кристаллических решеток

Донорно-акцепторная связь

Механизм образования ковалентной связи, при котором каждый атом предоставляет для создания общей электронной пары один неспаренный электрон, называется **обменным механизмом**. В § 3.7, 3.8 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 иногда обозначается стрелкой, которая направлена от атома-донора к атому-акцептору: **A → B**.

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



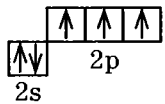
Донорно-акцепторная связь имеет **такие же свойства, как и обычная ковалентная связь**, а отличается от нее только происхождением общей электронной пары.

Образование донорно-акцепторной связи рассмотрим на примере ***иона аммония*** NH_4^+. Этот сложный ион

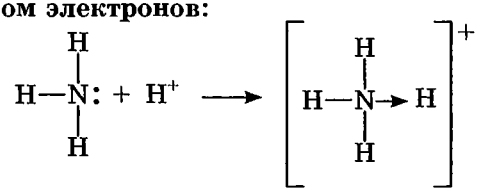
образуется в результате присоединения **иона водорода** H^+ к **молекуле аммиака** NH_3:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

Строение внешнего электронного слоя атома азота: $2s^2 2p^3$



Три неспаренных электрона, которые находятся на 2*p*-подуровне, участвуют в образовании трех ковалентных связей с атомами водорода в молекуле NH_3. Это обычные связи, образованные по обменному механизму. Неподеленная электронная пара, которая находится у атома азота на 2*s*-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 1*s*-орбиталь, поэтому он **может быть акцептором электронов**:



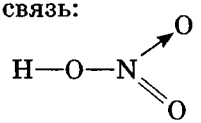
Все четыре связи N—H в ионе аммония являются равноценными. Это обусловлено тем, что в момент образования связи в атоме азота происходит гибридизация 2*s*-орбитали и трех 2*p*-орбиталей, т. е. sp^3-гибридизация. В результате возникают четыре одинаковые гибридные орбитали, которые направлены к вершинам 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 орбита-**

лей 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 атом азота образует три ковалентные связи по обменному механизму и одну донорно-акцепторную связь:



Ионная связь

Если химическая связь образуется между атомами, которые имеют очень большую разность электроотрицательностей (ΔЭО > 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:**

$$A\cdot + \cdot B \rightarrow \underset{\text{ионы}}{A^+ + [:B]^-}$$

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:

$$Na^0 - 1\bar{e} \rightarrow Na^+ \text{ — катион натрия;}$$

$$Ca^0 - 2\bar{e} \rightarrow Ca^{2+} \text{ — катион кальция.}$$

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

$$Cl^0 + 1\bar{e} \rightarrow Cl^- \text{ — хлорид-анион;}$$

$$O^0 + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-} \text{ — оксид-анион.}$$

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

	$Na\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \rightarrow Na^+ + \left[:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\right]^-$			
Общее число заряженных частиц:	11 протонов 11 электронов	17 протонов 17 электронов	11 протонов 10 электронов	17 протонов 18 электронов
Суммарный заряд:	0	0	+1	−1
Электронная конфигурация	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

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. 15).

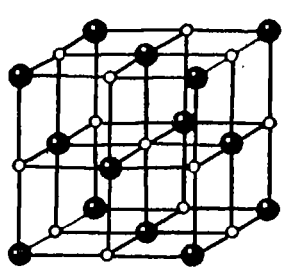


Рис. 15. Схема строения кристаллической решетки NaCl

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

Существуют вещества, молекулы которых содержат и ионные, и ковалентные связи. К таким веществам относятся, например, щелочи и многие соли. Так, в молекулах гидроксида натрия NaOH и сульфата натрия Na_2SO_4 связи между атомами натрия и кислорода представляют собой ионные связи, а остальные связи (между атомами кислорода и водорода в NaOH и между атомами кислорода и серы в Na_2SO_4) — ковалентные полярные.

Металлическая связь

Как известно, 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. 16). Эти электроны становятся **общими** для всех атомов и ионов металла и могут достаточно свободно перемещаться по всей кристаллической решетке.

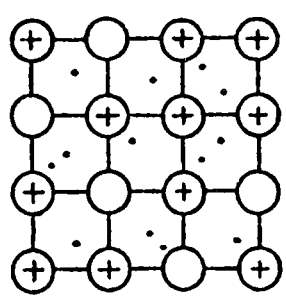


Рис. 16. Схема кристаллической решетки металлов

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

● **Связь между всеми положительно заряженными ионами металлов и свободными электронами в крис-**

таллической решетке металлов называется металлической связью.

Металлическая связь обусловливает важнейшие физические свойства металлов (см. § 7.3).

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 **H—F**, **H—O**, **H—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**:

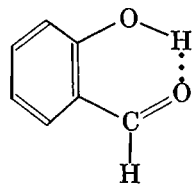
$$\overset{+\delta\ -\delta}{\mathbf{H—F}} \qquad \overset{+\delta\ -\delta'}{\mathbf{H—O}} \qquad \overset{+\delta\ -\delta''}{\mathbf{H—N}}$$

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» 1*s*-орбитали атома водорода и орбитали с неподеленной парой электронов электроотрицательного атома:

$$\overset{+\delta\ -\delta}{\mathbf{H—F}} \cdots \overset{+\delta\ -\delta}{\mathbf{H—F}} \cdots \overset{+\delta\ -\delta}{\mathbf{H—F}} \qquad \overset{-\delta'\ +\delta}{\mathbf{O—H}} \cdots \overset{-\delta'\ +\delta}{\mathbf{O—H}} \cdots \overset{-\delta'\ +\delta}{\mathbf{O—H}}$$

Это примеры образования межмолекулярных водородных связей. (Водородные связи обозначаются точками.) Образование межмолекулярных водородных связей является причиной существования **ассоциатов молекул** типа $(HF)_n$, $(H_2O)_n$ и др.

Водородная связь может быть не только межмолекулярной, но и **внутримолекулярной**. Например, в салициловом 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 обусловливают притяжение молекул данного вещества (или различных веществ) друг к другу в газообразном, жидком и твердом агрегатном состояниях.

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. 17, *а*).

Если рядом находятся полярная и неполярная молекулы, то под влиянием полярной молекулы в неполяр-

---

* Энергия связи — это энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, которые составляют 1 моль вещества. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь.

ной молекуле возникает (индуцируется) диполь. Постоянный диполь и индуцированный диполь притягиваются друг к другу. Такой вид взаимодействия называется **индукционным** (рис. 17, *б*).

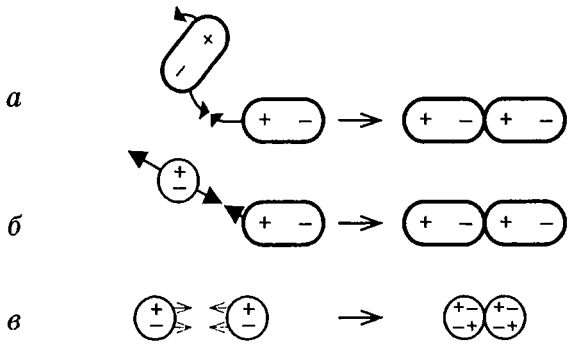


Рис. 17. Схемы сил межмолекулярного взаимодействия: *а*) ориентационные; *б*) индукционные; *в*) дисперсионные

В неполярных молекулах за счет флуктуации электронной плотности возникают мгновенные диполи, между которыми также действуют силы притяжения. Эти силы называются **дисперсионным взаимодействием** (рис. 17, *в*).

Типы кристаллических решеток

Рассмотренные в данном разделе виды химической связи обусловливают существование различных типов кристаллических решеток, которые сведены в табл. 20.

Вопросы для контроля

1. Что называется обменным механизмом образования ковалентной связи?
2. Какая связь называется донорно-акцепторной связью?
3. При перекрывании каких орбиталей образуется донорно-акцепторная связь?
4. Отличаются ли свойства донорно-акцепторной связи от свойств обычной ковалентной связи?
5. Что является донором и что — акцептором при образовании донорно-акцепторной связи в ионе аммония?
6. Чем определяется валентность элемента, атомы которого образуют ковалентные связи и по обменному, и по донорно-акцепторному механизму?
7. Что называется ионной связью? Между атомами каких элементов она образуется?

Таблица 20

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 т. ч. 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, небольшой твердости, многие растворимы в воде	Тугоплавкие, твердые, многие растворимы в воде. Растворы и расплавы проводят электрический ток (проводники II рода)	Очень тугоплавкие, очень твердые, практически нерастворимы в воде	Разнообразны по свойствам; имеют металлический блеск, обладают электропроводностью (проводники I рода) и теплопроводностью
Примеры веществ	Йод I_2, лед H_2O, «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

8. Какой заряд имеют ионы металлов? Как они называются?
9. В какие ионы превращаются атомы неметаллов при присоединении электронов?
10. Чем обусловлены ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи?
11. Что находится в узлах кристаллической решетки металлов и что — между узлами?
12. Что называется металлической связью?
13. С атомами каких элементов атом водорода обычно образует водородные связи?
14. Какие виды взаимодействия обусловливают образование водородной связи?
15. В каких пределах варьируется энергия водородной связи?
16. Как называются силы, которые обусловливают притяжение между молекулами любого вещества в газообразном, жидком и твердом агрегатных состояниях?
17. Назовите известные вам виды межмолекулярного взаимодействия.
18. Назовите типы кристаллических решеток.
19. Какие частицы находятся в узлах молекулярной, ионной, атомной и металлической кристаллических решеток?
20. Каков характер связи между частицами кристаллов в молекулярной, ионной, атомной и металлической кристаллических решетках?
21. Какова прочность связи между частицами кристаллов в молекулярной, ионной, атомной и металлической кристаллических решетках?
22. Охарактеризуйте отличительные физические свойства веществ, которые имеют; а) молекулярную кристаллическую решетку; б) ионную кристаллическую решетку; в) атомную кристаллическую решетку; г) металлическую кристаллическую решетку.
23. Приведите примеры веществ, которые в твердом состоянии имеют молекулярную, ионную, атомную и металлическую кристаллические решетки.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите электронные формулы атомов следующих элементов: $_{3}Li$, $_{38}Sr$, $_{35}Br$, $_{31}Ga$. Какие элементарные ионы могут образовать атомы этих элементов? Напишите уравнения процессов образования этих ионов.
2. Допишите уравнения следующих процессов образования ионов:
   а) $Ca^0 - 2\bar{e} = ...$; б) $S^0 ... = S^{2-}$;
   в) $Fe^0 - 3\bar{e} = ...$; г) $Fe^0 ... = Fe^{2+}$.
3. Определите заряды ионов в следующих соединениях: AlF_3, $CsCl$, Rb_2O, $CaBr_2$.

4. Какие из следующих веществ являются ионными соединениями: H_2, KCl, N_2, KH, CaF_2, CH_4? Почему? Напишите схемы образования этих соединений.
5. Какой атом является донором и какой — акцептором электронов при взаимодействии молекул NH_3 и BF_3 с образованием молекулярного соединения $BF_3 \cdot NH_3$? Чему равны валентности бора и азота в образующемся соединении?

§ 3.10. Степени окисления элементов

Степень окисления является важной характеристикой состояния атома в молекуле.

Степень окисления элемента в данном соединении — это **реальный или условный заряд**, который имеет атом этого элемента в этом соединении.

В соединениях с ионной связью степени окисления элементов равны реальным зарядам ионов. Например:

$\overset{+1\ -1}{NaCl}$ Степень окисления натрия = +1
Степень окисления хлора = −1

$\overset{+2\ -1}{CaF_2}$ Степень окисления кальция = +2
Степень окисления фтора = −1

$\overset{+2\ -2}{MgO}$ Степень окисления магния = +2
Степень окисления кислорода = −2

В соединениях с ковалентной неполярной связью (в молекулах простых веществ) степени окисления элементов равны нулю.

Например: H_2^0, Cl_2^0, O_2^0, F_2^0 ...

Степень окисления элементов равна нулю во всех простых веществах: S^0, C^0, P^0, Na^0, Al^0, Fe^0 и др.

В соединениях с ковалентной полярной связью степень окисления элемента — это условный заряд его атома в молекуле, если считать, что молекула состоит из ионов, т. е. рассматривать ковалентные полярные связи как ионные связи. При этом считают, что общие электронные пары полностью переходят к атомам элементов с бóльшей ЭО.

Например, в молекуле хлороводорода HCl ковалентная полярная связь H : Cl. Если общая электронная пара

полностью перейдет к атому хлора ($ЭО_{Cl} > ЭО_{H}$), то связь станет ионной. На атоме H появится заряд +1, на атоме хлора будет заряд −1. Следовательно, степени окисления атомов в молекуле равны: $\overset{+1\ -1}{HCl}$. (Степени окисления записывают над символами элементов.)

Любая молекула является электронейтральной, поэтому **алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле всегда равна нулю.**

Некоторые элементы во всех сложных веществах имеют **постоянную степень окисления:**

Элементы с постоянной степенью окисления	Степень окисления
а) Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)	+1
б) Элементы II группы (кроме Hg): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd	+2
в) Алюминий Al	+3
г) Фтор F	−1

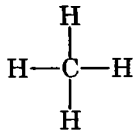
Водород и **кислород** в большинстве сложных веществ имеют постоянные степени окисления, но есть исключения:

Элемент	Степень окисления в большинстве соединений	Исключения
H	+1	Гидриды активных металлов: $\overset{+1-1}{NaH}$, $\overset{+1-1}{KH}$, $\overset{+2-1}{CaH_2}$ и др.
O	−2	Пероксиды водорода и металлов: $\overset{+1-1}{H_2O_2}$, $\overset{+1-1}{Na_2O_2}$, $\overset{+2-1}{CaO_2}$ Фторид кислорода: $\overset{+2-1}{OF_2}$

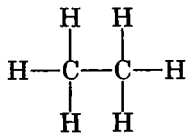
Все другие элементы в различных соединениях имеют разные степени окисления, т. е. являются элементами с **переменной степенью окисления.**

Например, определим степени окисления углерода в различных соединениях. Одновременно напишем графические формулы этих соединений, чтобы показать валентность углерода.

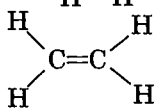
$\overset{x\,+1}{CH_4}$ $x + 4(+1) = 0;$ $x = -4$



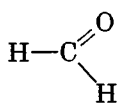
$\overset{x\ +1}{C_2H_6}$ $2x + 6(+1) = 0;$ $x = -3$



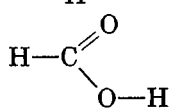
$\overset{x\ +1}{C_2H_4}$ $2x + 4(+1) = 0;$ $x = -2$



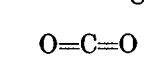
$\overset{+1\ x\ -2+1}{H\ C\ O\ H}$ $x + 2(+1) + (-2) = 0;$ $x = 0$



$\overset{+1\ x\ -2-2+1}{H\ C\ O\ O\ H}$ $x + 2(+1) + 2(-2) = 0;$ $x = +2$



$\overset{x\ -2}{C\ O_2}$ $x + 2(-2) = 0;$ $x = +4$



Вы видите, что степень окисления углерода изменяется от −4 до +4, а валентность углерода во всех соединениях равна IV.

Степени окисления могут иметь и дробные значения. Например:

$\overset{x\ +1}{C_3H_8}$ $3x + 8(+1) = 0;$ $x = -\frac{8}{3}$

$\overset{+1\,x}{KO_2}$ $2x + 1 = 0;$ $x = -\frac{1}{2}$

Необходимо знать, что:

1. Атомы **металлов** во всех сложных веществах имеют **только положительные** степени окисления.
2. Атомы **неметаллов** могут иметь и **положительные**, и **отрицательные** степени окисления. В соединениях с металлами и водородом степени окисления неметаллов всегда отрицательные.
3. **Высшая (максимальная) степень окисления** элемента, как правило, равна номеру группы, в которой находится элемент в периодической системе.

4. **Низшая (минимальная) степень окисления** металлов равна нулю. Низшая степень окисления неметаллов обычно равна: – (8 – номер группы, в которой находится элемент).
5. Значения степеней окисления элемента между высшей и низшей степенями окисления называются **промежуточными.**

Например, элемент-неметалл азот (V группа) может иметь следующие степени окисления:

–3	–2	–1	0	+1	+2	+3	+4	+5
Низшая степень окисления	Промежуточные степени окисления							Высшая степень окисления
–3 NH_3	–2 N_2H_4	–1 NH_2OH	0 N_2	+1 N_2O	+2 NO	+3 N_2O_3	+4 NO_2	+5 N_2O_5
Примеры соединений								

Знание степеней окисления элементов позволяет делать выводы о химических свойствах веществ, в состав которых входят эти элементы.

Вопросы для контроля

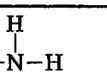
1. Чему равны степени окисления элементов в соединениях с ионной связью?
2. Чему равны степени окисления элементов в соединениях с неполярной ковалентной связью (в молекулах простых веществ)?
3. Что такое степень окисления элемента в соединениях с полярной ковалентной связью?
4. Чему равна алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле? Почему?
5. Какие элементы имеют постоянную степень окисления во всех сложных веществах?
6. Какие степени окисления имеют водород и кислород в большинстве сложных веществ? Какие вы знаете исключения?
7. Какие степени окисления (положительные или отрицательные) имеют атомы металлов и неметаллов в сложных веществах?
8. Чему равны высшие и низшие степени окисления элементов?
9. Какие степени окисления называются промежуточными?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Определите степени окисления и валентности:
   а) фосфора в: PH_3, P_2O_3, H_3PO_4, Mg_3P_2;
   б) брома в: NaBr, HBrO, $KBrO_3$, Br_2O_5;
   в) хрома в: Cr_2O_3, K_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $Cr(OH)_3$;

г) марганца в: MnO, $KMnO_4$, $MnCl_2$, H_2MnO_4;
д) серы в: CaS, SO_3, H_2SO_3, $BaSO_4$;
е) хлора в: HClO, $HClO_2$, $BaCl_2$, Cl_2O_7;
ж) железа в: Fe_2O_3, Fe_2S_3, $FeSO_4$, H_2FeO_4.

Модель выполнения задания 1

Соединения	Степень окисления азота	Графические формулы	Валентность азота
$\overset{+1}{H}\overset{}{N}\overset{-2}{O_2}$	+3	H—O—N=O	III
$\overset{+1}{NH_3}$	−3		III
N_2^0	0	N≡N	III
$\overset{+2}{Ca_3}N_2$	−3	Ca=N—Ca—N=Ca	III

2. Чему равны высшие и низшие степени окисления следующих элементов: а) хлор $_{17}Cl$; б) марганец $_{25}Mn$; в) сера $_{16}S$; г) кремний $_{14}Si$; д) хром $_{24}Cr$; е) фосфор $_{15}P$; ж) свинец $_{82}Pb$; з) бром $_{35}Br$?

Модель выполнения задания 2

Элемент	№ группы	Металл или неметалл	Низшая степень окисления	Высшая степень окисления
$_6C$	IV	неметалл	−4	+4
$_{23}V$	V	металл	0	+5

Тест № 4
по теме: «Химическая связь. Степени окисления элементов»

(Число правильных ответов — 9)

Вариант I

1. В каких молекулах существует неполярная ковалентная связь?

Ⓐ I_2 Ⓑ CO_2 Ⓒ NH_3 Ⓓ H_2O Ⓓ O_2

2. Как изменяется полярность связей в ряду молекул:

$$H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te?$$

Ⓐ не изменяется Ⓑ увеличивается
Ⓒ уменьшается

3. Чему равна валентность кремния $_{14}Si$ ($...3s^2 3p^2$) в основном и в возбужденном состояниях?

Ⓐ I Ⓑ II Ⓒ III Ⓓ IV Ⓔ V

4. Чему равна низшая степень окисления серы $_{16}S$?

Ⓐ −6 Ⓑ −4 Ⓒ −2 Ⓓ 0 Ⓔ +6

5. Чему равна степень окисления фосфора в соединении Mg_3P_2?

Ⓐ +3 Ⓑ +2 Ⓒ 0 Ⓓ −2 Ⓔ −3

6. Какие элементы имеют постоянную степень окисления +1?

Ⓐ $_1H$ Ⓑ $_3Li$ Ⓒ $_{29}Cu$ Ⓓ $_{37}Rb$ Ⓔ $_{47}Ag$

Вариант II

1. В каких молекулах существуют полярные ковалентные связи?

Ⓐ KBr Ⓑ HBr Ⓒ Br_2 Ⓓ PBr_3 Ⓔ CsBr

2. Как изменяется полярность связей в ряду молекул:

$$PH_3 \rightarrow H_2S \rightarrow HCl?$$

Ⓐ не изменяется Ⓑ увеличивается

Ⓒ уменьшается

3. Чему равна валентность фосфора $_{15}P$($...3s^2 3p^3$) в основном и в возбужденном состояниях?

Ⓐ I Ⓑ II Ⓒ III Ⓓ IV Ⓔ V

4. Чему равна высшая степень окисления марганца $_{25}Mn$?

Ⓐ −1 Ⓑ 0 Ⓒ +7 Ⓓ +4 Ⓔ +2

5. Чему равна степень окисления хлора в соединении $Ca(ClO)_2$?

Ⓐ +2 Ⓑ +1 Ⓒ 0 Ⓓ −1 Ⓔ −2

6. Какие элементы могут иметь степень окисления −1?

Ⓐ $_1H$ Ⓑ $_{12}Mg$ Ⓒ $_{35}Br$ Ⓓ $_{26}Fe$ Ⓔ $_{19}K$

Раздел 4

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

Главным предметом изучения в химии является химическая реакция. Глубокое знание сущности и закономерностей протекания химических реакций дает возможность управлять ими и использовать для синтеза новых веществ. Усвоение общих закономерностей протекания химических реакций необходимо для последующего изучения свойств неорганических и органических веществ.

В данном разделе рассматриваются классификация химических реакций, сущность окислительно-восстановительных реакций, тепловые эффекты реакций, их скорости, состояние химического равновесия для обратимых реакций и условия его смещения, а также показаны правила составления различных типов уравнений химических реакций.

§ 4.1. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители

Все химические реакции можно разделить на два типа:

1) Реакции, которые протекают **без изменения степеней окисления элементов**: степени окисления всех элементов в молекулах исходных веществ равны степеням окисления этих элементов в молекулах продуктов реакции. Например:

$$\overset{+1-1}{HCl} + \overset{+1-2+1}{NaOH} = \overset{+1-1}{NaCl} + \overset{+1-2}{H_2O} \qquad (4.1.1)$$

2) Реакции, которые протекают **с изменением степеней окисления элементов:** степени окисления всех или некоторых элементов в молекулах исходных веществ не равны степеням окисления этих элементов в молекулах продуктов реакции. Например:

$$\overset{0}{2Mg} + \overset{0}{O_2} = \overset{+2\,-2}{2MgO} \qquad (4.1.2)$$

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + 16\overset{-1}{HCl} = \overset{+2}{2MnCl_2} + 5\overset{0}{Cl_2} + 2KCl + 8H_2O \qquad (4.1.3)$$

Реакции второго типа называются окислительно-восстановительными.

● **Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — это химические реакции, при протекании которых степени окисления элементов изменяются.**

Изменение степеней окисления в ходе ОВР обусловлено полным или частичным **переходом электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента.**

Так, в реакции 4.1.2 каждый атом магния *отдает* 2 электрона:

$$Mg^0 = Mg^{+2} + 2\bar{e} \text{ (или: } Mg^0 - 2\bar{e} = Mg^{+2}) \qquad (4.1.4)$$

Эти электроны переходят к молекуле кислорода. Каждый атом кислорода в молекуле O_2 присоединяет 2 электрона, поэтому молекула кислорода *присоединяет* 4 электрона:

$$O_2 + 4\bar{e} = 2O^{-2} \qquad (4.1.5)$$

В реакции 4.1.3 атомы хлора, которые в молекулах HCl имеют степень окисления −1, *отдают* по одному электрону и превращаются в нейтральные атомы хлора, которые соединяются попарно и образуют молекулы хлора Cl_2:

$$Cl^{-1} = Cl^0 + \bar{e}; \qquad Cl^0 + Cl^0 = Cl_2$$

или суммарно: $$2Cl^{-1} = Cl_2 + 2\bar{e} \qquad (4.1.6)$$

Атом марганца, который в исходном веществе ($KMnO_4$) имеет степень окисления +7, *присоединяет* 5 электронов и превращается в атом марганца со степенью окисления +2 (такую степень окисления он имеет в молекуле продукта реакции $MnCl_2$):

$$Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2} \qquad (4.1.7)$$

Рассмотренный выше механизм ОВР объясняет, почему эти реакции называют реакциями с **переносом**

электронов. Реакции, при протекании которых степени окисления не изменяются, называются **реакциями без переноса электронов.**

Таким образом, **любая ОВР представляет собой совокупность процессов отдачи и присоединения электронов.**

● **Процесс отдачи электронов называется *окислением.*** В результате процесса окисления алгебраическая величина степени окисления элемента повышается.

В рассмотренных примерах процессы 4.1.4 и 4.1.6 являются процессами окисления.

● **Процесс присоединения электронов называется *восстановлением.*** В результате процесса восстановления алгебраическая величина степени окисления понижается.

Процессы 4.1.5 и 4.1.7 являются примерами процессов восстановления.

● **Частицы (атомы, молекулы, ионы), которые отдают электроны, называются *восстановителями.***

В реакциях 4.1.2 и 4.1.3 восстановителями являются соответственно **Mg** и **HCl.**

● **Частицы, которые присоединяют электроны, называются *окислителями.***

В реакциях 4.1.2 и 4.1.3 окислителями являются соответственно O_2 и $KMnO_4$.

Следовательно, в общем виде окислительно-восстановительную реакцию можно представить следующей схемой:

$$\text{Восстановитель} + \text{Окислитель} \xrightarrow{n\bar{e}} \text{Продукты реакции}$$

Восстановитель участвует в процессе окисления, т. е. окисляется. А окислитель участвует в процессе восстановления, т. е. восстанавливается.

ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

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 прояв-

ляет **окислительно-восстановительную двойственность.** В реакции с перманганатом калия:

$$\overset{+4}{Na_2SO_3} + \overset{+7}{KMnO_4} + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+2}{MnSO_4} + K_2SO_4 + H_2O$$

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:

$$\overset{+4}{Na_2SO_3} + \overset{-2}{H_2S} + HCl \rightarrow \overset{0}{S} + NaCl + H_2O$$

сульфит натрия восстанавливается до свободной серы, т. е. выступает в роли окислителя, так как H_2S может быть только 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 $K\underline{Mn}O_4$, хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $K_2\underline{Cr}_2O_7$), азотная кислота $H\underline{N}O_3$ и ее соли — **нитраты**, концентрированная серная кислота $H_2\underline{S}O_4$, оксид свинца $\underline{Pb}O_2$, хлорная кислота $H\underline{Cl}O_4$ 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 $\underline{C}H_4$, силан $\underline{Si}H_4$, аммиак $\underline{N}H_3$, фосфин $\underline{P}H_3$, нитриды и фосфиды металлов (например, $Na_3\underline{N}$, $Ca_3\underline{P}_2$), сероводород $H_2\underline{S}$ и сульфиды металлов, галогеноводороды $H\underline{I}$, $H\underline{Br}$, $H\underline{Cl}$ и галогениды металлов, гидриды металлов (например, $Na\underline{H}$, $Ca\underline{H}_2$) 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

$$\overset{0}{N_2} + \overset{0}{H_2} \rightarrow \overset{-3+1}{NH_3};$$

$$\overset{+2}{Fe}\overset{0}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} \rightarrow \overset{+3-1}{Fe}Cl_3; \qquad \overset{+3}{Fe}Cl_3 + \overset{-1}{K}\overset{-1}{I} \rightarrow \overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{0}{I_2} + KCl$$

2) **Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.** В этих реакциях элемент-окислитель и элемент-восстановитель входят в состав одного вещества. Например:

$$(\overset{-3}{N}H_4)_2\overset{+6}{Cr}_2O_7 \rightarrow \overset{0}{N_2} + \overset{+3}{Cr}_2O_3 + H_2O; \quad \overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \rightarrow \overset{0}{N_2} + H_2O$$

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:

$$\overset{+4}{NO_2} + H_2O \rightarrow \overset{+5}{HNO_3} + \overset{+3}{HNO_2}$$

$$\overset{0}{Cl_2} + Ca(OH)_2 \rightarrow \overset{-1}{CaCl_2} + \overset{+1}{Ca(ClO)_2} + H_2O$$

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций часто используется специальный метод — **метод электронного баланса**. В основе его лежит следующее правило: **общее число электронов, которые отдает восстановитель, должно быть равно общему числу электронов, которые присоединяет окислитель.**

Рассмотрим применение метода электронного баланса на примере реакции, которая выражается следующей схемой:

$$KMnO_4 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

а) Определим степени окисления всех элементов в молекулах исходных веществ и продуктов реакции:

$$\overset{+1+7-2}{KMnO_4} + \overset{+1-1}{KBr} + \overset{-1+6-2}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+2+6-2}{MnSO_4} + \overset{0}{Br_2} + \overset{+1+6-2}{K_2SO_4} + \overset{+1-2}{H_2O}$$

б) Подчеркнем символы элементов, которые изменяют степени окисления в ходе реакции:

$$\overset{+7}{K\underline{Mn}O_4} + \overset{-1}{K\underline{Br}} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{\underline{Mn}SO_4} + \overset{0}{\underline{Br}_2} + K_2SO_4 + H_2O$$

в) Составим уравнения процессов окисления и восстановления:

$$Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{+2} \text{ (восстановление)}$$

$$2Br^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow Br_2 \text{ (окисление)}$$

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 вос-

становления нужно умножить на «2», а уравнение процесса окисления — на «5»:

$$\begin{array}{r|l} 2 & Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{+2} \\ 5 & 2Br^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow Br_2 \end{array}$$

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:

$$2KMnO_4 + 10KBr + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2MnSO_4 + 5Br_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

е) После этого уравниваем числа атомов элементов, которые не изменяют степени окисления. В данном случае это атомы калия, серы, водорода и кислорода.

$$2KMnO_4 + 10KBr + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + 5Br_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

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:

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Определим степени окисления всех элементов и подчеркнем символы элементов, которые изменяют свои степени окисления:

$$\underline{\overset{0}{Cu}} + \overset{+1\ +5\ -2}{H\underline{N}O_3} \rightarrow \underline{\overset{+2\ +5\ -2}{Cu}}(NO_3)_2 + \underline{\overset{+2\ -2}{N}}O + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

Составим уравнения процессов окисления и восстановления и найдем множители, на которые нужно умножить эти уравнения:

$$\begin{array}{r|l} 3 & Cu^0 - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{+2} \\ 2 & N^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow N^{+2} \end{array}$$

Обратите внимание, что **не все** атомы азота, которые входят в состав HNO_3, изменяют свою степень окисления: часть атомов азота без изменения степени окисления переходит в молекулы $Cu(NO_3)_2$. Поэтому найденные методом электронного баланса коэффициенты напишем перед всеми формулами, содержащими Cu и N, кроме формулы HNO_3:

$$3Cu + HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

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):

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

В последнюю очередь уравниваем числа атомов водорода и кислорода:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В некоторых ОВР **более двух элементов** изменяют свои степени окисления. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:

$$\underset{+3\ -2}{\underline{P_2S_3}} + H\underline{\underset{+5}{N}}O_3 \rightarrow H_3\underline{\underset{+5}{P}}O_4 + \underline{\underset{+4}{S}}O_2 + \underline{\underset{+4}{N}}O_2 + H_2O$$

Два элемента — фосфор и сера — в ходе этой реакции окисляются, один элемент — азот — восстанавливается:

$$\begin{array}{rl} 1 & \left\{\begin{array}{l} 2\ P^{+3} - 4\bar{e} \rightarrow 2P^{+5} \\ 3S^{-2} - 18\bar{e} \rightarrow 3S^{+4} \end{array}\right. \\ 22 & N^{+5} + 1\bar{e} \rightarrow N^{+4} \end{array}$$

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:

$$P_2S_3 + 22HNO_3 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3SO_2 + 22NO_2 + H_2O$$

В заключение уравняем числа атомов водорода и кислорода:

$$P_2S_3 + 22HNO_3 = 2H_3PO_4 + 3SO_2 + 22NO_2 + 8H_2O$$

Роль окислительно-восстановительных реакций в природе и в 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:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2;$$

б) горение природного газа:

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + 2H_2O;$$

в) получение металлов из руд; например, железа:

$$2Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 4Fe + 3CO_2;$$

г) синтез аммиака: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$.

Вопросы для контроля

1. Что такое окислительно-восстановительные реакции? Чем обусловлено изменение степеней окисления в ходе окислительно-восстановительных реакций?
2. Как называется: а) процесс отдачи электронов; б) процесс присоединения электронов? Как изменяются степени окисления атомов в этих процессах?
3. Как называются частицы (атомы, молекулы, ионы), которые: а) отдают электроны; б) присоединяют электроны?
4. Какие вещества могут выступать в роли: а) только окислителей; б) только восстановителей? Какие вещества могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность? Приведите примеры.
5. Приведите формулы и названия: а) важнейших веществ-окислителей; б) важнейших веществ-восстановителей.
6. На какие типы разделяются все окислительно-восстановительные реакции?
7. Что такое: а) межмолекулярные ОВР; б) внутримолекулярные ОВР; в) реакции диспропорционирования?
8. Как называется метод, который используется для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций?
9. Какое правило лежит в основе метода электронного баланса?

10. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций: а) протекающих в природе; б) осуществляемых человеком в его практической деятельности.

Задания для самостоятельной работы

1. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:
   а) $KOH + CuCl_2 \rightarrow KCl + Cu(OH)_2$;
   б) $KBr + Cl_2 \rightarrow KCl + Br_2$;
   в) $Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$;
   г) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 + O_2$?
2. Закончите уравнения следующих процессов:
   а) $Al^0 - 3\bar{e} =$
   б) $S^{+6} + 8\bar{e} =$
   в) $N^{-3} - 5\bar{e} =$
   г) $Fe^{+3} + 1\bar{e} =$
   д) $Br_2 + 2\bar{e} =$
   е) $Mn^{+2} - 5\bar{e} =$
   Какие из этих процессов являются процессами восстановления?
3. Какие из следующих веществ могут быть: а) только окислителями; б) только восстановителями; в) и окислителями, и восстановителями: CrO_3, Mg_3P_2, Na_2CrO_4, SO_2, KI, KNO_2, $LiClO_4$, KH, Fe, H_2O_2, $(NH_4)_2S$?
4. Укажите тип каждой из следующих окислительно-восстановительных реакций:
   а) $P + KOH + H_2O \rightarrow PH_3 + KH_2PO_2$;
   б) $H_2SO_3 + H_2S \rightarrow S + H_2O$;
   в) $KClO_3 \rightarrow KCl + KClO_4$;
   г) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$;
   д) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$;
   е) $AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$;
   ж) $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_3$.
5. Методом электронного баланса составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, которые протекают по схемам:
   а) $H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;
   б) $C + HNO_3 \rightarrow CO_2 + NO + H_2O$;
   в) $MnO_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + BiONO_3 + NaNO_3 + H_2O$;
   г) $NaI + NaIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2O$;
   д) $Mg + HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$;
   е) $PbO_2 + MnSO_4 + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + Pb(NO_3)_2 + HMnO_4 + H_2O$;
   ж) $KMnO_4 + NH_3 \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$;
   з) $K_2Cr_2O_7 + HClO_4 + HI \rightarrow Cr(ClO_4)_3 + KClO_4 + I_2 + H_2O$;
   и) $H_2C_2O_4 + KMnO_4 \rightarrow CO_2 + K_2CO_3 + MnO_2 + H_2O$;
   к) $C_6H_{12}O_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

Для каждой реакции укажите вещество-окислитель и вещество-восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления.

6. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждая из следующих реакций:
а) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + O_2 + H_2O$;
б) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$;
в) $H_2O_2 + KNO_2 \rightarrow KNO_3 + H_2O$?
Какую роль (окислителя; восстановителя; и окислителя, и восстановителя) играет пероксид водорода в каждой из этих реакций. Составьте уравнения реакций методом электронного баланса.

7. Проанализируйте следующие уравнения реакций:
$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$;
$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$;
$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.
В каком случае глубина восстановления $KMnO_4$: а) наибольшая; б) наименьшая?

§ 4.2. Тепловые эффекты реакций. Закон Гесса и следствия из него

Химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты.

Например, горение угля и природного газа, взаимодействие кислот со щелочами сопровождаются выделением большого количества теплоты:

$C + O_2 = CO_2 \rightarrow$
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \rightarrow$
$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow$

Теплота выделяется

Наоборот, для разложения карбоната кальция, образования оксида азота (II) необходим приток энергии — эти реакции идут с поглощением теплоты:

$CaCO_3 \overset{t^\circ}{=\!=} CaO + CO_2 \leftarrow$
$N_2 + O_2 \overset{t^\circ}{=\!=} 2NO \leftarrow$

Теплота поглощается («t°» над знаком равенства в уравнении реакции показывает, что реакция идет только при нагревании)

- Химические реакции, в результате которых теплота выделяется, называются **экзотермическими.**
- Химические реакции, в результате которых теплота поглощается, называются **эндотермическими.**

Количество теплоты, которое 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 курсе физики вы познакомились с законом сохранения энергии, утверждающим, что энергия не возникает 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 запасом энергии. Такая форма энергии, которая в скрытом виде содержится в веществе, называется **внутренней энергией вещества (U).**

Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной энергий. **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.

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 молекулах AB:

$$\underset{\uparrow}{(A - A)} + \underset{\uparrow}{(B - B)} = \underset{\downarrow}{2(A - B)},$$

$$E_A \qquad E_B \qquad 2E_{AB}$$

где 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 (рис. 18, *а*).

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 (рис. 18, *б*).

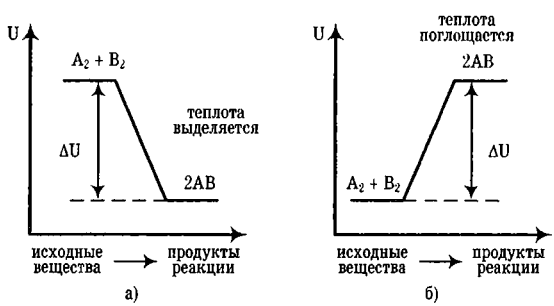


Рис. 18. Изменение внутренней энергии веществ в ходе: *а*) экзотермической реакции; *б*) эндотермической реакции

Таким образом, тепловой эффект реакции можно описать через изменение запаса энергии исходных веществ и продуктов 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):

$$Q = \Delta U + A, \qquad (4.2.1)$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$, 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 при постоянном давлении *(p)* (в открытом сосуде). При p = const работа равна произведению давления на изменение объема в системе (ΔV):

$$A = p\Delta V = p\,(V_2 - V_1), \qquad (4.2.2)$$

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:

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V.) = \\ = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad (4.2.3)$$

Если обозначить $U + pV$ через H, то это выражение примет вид

$$Q = H_2 - H_1 \qquad (4.2.4)$$

Величина H называется **энтальпией.**

Энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует **энергетическое состояние вещества** (теплосодержание). Теплосодержание включает в себя внутреннюю энергию вещества и энергию, затраченную на преодоление внешнего давления.

Таким образом, изменение энтальпии продуктов реакции по сравнению с энтальпией исходных веществ равно подведенному или выделившемуся количеству теплоты.

Для химических реакций изменение энтальпии равно разности между суммой энтальпий продуктов реакции и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{р\text{-}ции} = \Sigma H_{прод.} - \Sigma H_{исх.} \qquad (4.2.5)$$

Так, для реакции $A_2 + B_2 = 2AB$

$$\Delta H_{р\text{-}ции} = 2H_{AB} - (H_{A_2} + H_{B_2}),$$

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 $\Delta H_{р\text{-}ции} < 0$, так как сумма энтальпий продуктов реакции меньше суммы энтальпий исходных веществ, а для эндотермических реакций $\Delta H_{р\text{-}ции} > 0$.

Принимая во внимание, что в термохимии тепловой эффект реакции Q считается положительным для экзотермических реакций и отрицательным — для эндотермических, уравнение 4.2.4 следует записать так:

$$-Q = \Delta H \quad \text{или} \quad \Delta H = -Q \qquad (4.2.6)$$

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 атмосфера, 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°.

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 мольным количествам исходных веществ и продуктов реакции.

Коэффициенты перед формулами веществ в термохимических уравнениях показывают число молей соответствующих веществ. Часто расчет теплового эффекта реакции ведется на один моль продукта реакции, поэтому в термохимических уравнениях можно применять дробные коэффициенты.

Типовая задача № 1.

При взаимодействии одного моля азота (N_2) с тремя молями водорода (H_2) образуется два моля аммиака (NH_3) и выделяется 92 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции (все вещества, участвующие в реакции, — газообразные).

Решение. Термохимическое уравнение образования аммиака записывается так:

$$N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г) + 92 \text{ кДж}$$

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:

$$N_2(г) + 3H_2(г) = 2NH_3(г);\ \Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}$$

Типовая задача № 2.

В результате реакции, протекающей по уравнению:

$$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г),$$

поглощается 180 кДж теплоты. Запишите термохимическое уравнение этой реакции. Как запишется термохимическое уравнение образования 1 моля NO?

Решение. Термохимическое уравнение эндотермической реакции образования оксида азота (II) из азота и кислорода

$$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г) - 180 \text{ кДж}$$

Для этой же реакции термохимическое уравнение можно записать и в другом виде:

$$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г);\qquad \Delta H^\circ = +180 \text{ кДж}$$

Данное термохимическое уравнение показывает, что при взаимодействии 1 моля азота и 1 моля кислорода образуется 2 моля оксида азота (II) и поглощается 180 кДж теплоты. Термохимическое уравнение реакции образования 1 моля оксида азота (II) из азота и кислорода записывается так:

$$\frac{1}{2}N_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = NO(г); \qquad \Delta H^{\circ} = +90 \text{ кДж}$$

Если при образовании какого-либо вещества выделяется (или поглощается) определенное количество теплоты, то при разложении этого вещества такое же количество теплоты поглощается (или выделяется).

Из этого положения следует, что чем больше теплоты выделяется при образовании вещества, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому вещества, при образовании которых выделяется большое количество теплоты, являются очень устойчивыми и трудно разлагаются.

Типовая задача № 3.

Определите тепловой эффект реакции разложения 1 моля $CaCO_3$, если при образовании 10 г $CaCO_3$ по реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ выделилось 16 кДж теплоты.

Решение. Найдем количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля $CaCO_3$ ($M(CaCO_3) = 100$ г/моль):

при образовании 10 г $CaCO_3$ выделилось 16 кДж теплоты;

при образовании 100 г $CaCO_3$ выделилось x кДж теплоты

$$x = \frac{16 \text{ кДж} \cdot 100 \text{ г}}{10 \text{ г}} = 160 \text{ кДж}$$

Термохимическое уравнение реакции образования 1 моля $CaCO_3$ запишется так:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 + 160 \text{ кДж}$$

Тогда термохимическое уравнение реакции разложения 1 моля $CaCO_3$ на исходные вещества имеет вид

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 160 \text{ кДж}$$

Ответ: В результате разложения 1 моля $CaCO_3$ поглощается 160 кДж теплоты.

По термохимическим уравнениям можно проводить различные расчеты.

Типовая задача № 4.
По термохимическому уравнению

$$\frac{1}{2}\,N_2(г) + \frac{3}{2}H_2(г) \rightleftarrows NH_3(г); \qquad \Delta H^\circ = -46\ кДж$$

рассчитайте, сколько теплоты выделяется при образовании 2 л аммиака (н. у.).

Решение. По данному термохимическому уравнению составляем пропорцию:

при образовании 22,4 л NH_3 выделяется 46 кДж теплоты,

при образовании 2 л NH_3 выделяется x кДж теплоты.

Отсюда

$$x = \frac{46\ кДж \cdot 2\ л}{22,4\ л} = 4,1\ кДж$$

Ответ: При образовании 2 л NH_3 выделяется 4,1 кДж теплоты.

Основным законом термохимии является закон, установленный русским ученым Г.И. Гессом (1840 г.) и представляющий собой частный случай закона сохранения энергии:

● **Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.**

Например, углекислый газ можно получать непосредственно из простых веществ. Термохимическое уравнение этой реакции:

$$C(графит) + O_2(г) = CO_2(г);\ \Delta H^\circ_1 = -393,5\ кДж$$

Другой способ получения CO_2 из тех же простых веществ состоит в первоначальном образовании оксида углерода (II) и последующем его окислении до CO_2:

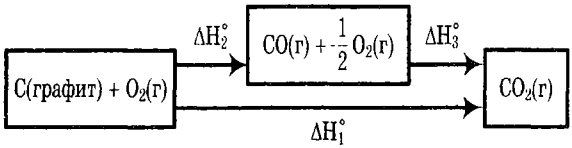
$$C(графит) + \frac{1}{2}O_2(г) = CO(г);\ \Delta H^\circ_2 = -110,5\ кДж,$$

$$CO(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = CO_2(г);\ \Delta H^\circ_3 = -283,0\ кДж.$$

Как видно из приведенных термохимических уравнений,

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = -393,5\ кДж$$

Таким образом, тепловой эффект не зависит от пути превращения исходных веществ в продукты реакции:



Тепловые эффекты различных реакций можно рассчитывать, используя два важных следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса

Тепловой эффект любой химической реакции можно рассчитать по теплотам образования участвующих в ней веществ.

● **Теплота (энтальпия) образования вещества $\Delta H^\circ_{обр.}$ — это тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях.**

Например, тепловой эффект реакции

$$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -286\ кДж$$

является теплотой образования (или стандартной энтальпией образования) жидкой воды.

Теплоты образования различных веществ приводятся в справочниках. Для некоторых веществ теплоты образования даны в табл. 21.

Таблица 21

Теплоты образования некоторых сложных веществ при стандартных условиях

Вещество	ΔH°обр. кДж	Вещество	ΔH°обр. кДж	Вещество	ΔH°обр. кДж
Al_2O_3(тв)	−1670	HCl (г)	−92,3	NO (г)	90,4
CO (г)	−110,5	H_2O(г)	−242	NaCl (тв)	−411
CO_2(г)	−393,5	H_2O (ж)	−286	SO_2(г)	−297
CH_4(г)	−74,5	H_2O_2(ж)	−188	SO_3 (г)	−395
C_2H_5OH(ж)	−277,7	H_2S (г)	−20,2	SiO_2 (тв)	−880
CaO (тв)	−635,5	KNO_3(тв.)	−492,7	CS_2	88
$Ca(OH)_2$(тв)	−986,2	NH_3(г)	−46		

Теплоты образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

● Согласно первому следствию из закона Гесса, **тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.**

Так, для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект реакции ΔH° равен:

$$\Delta H^\circ = (c\Delta H^\circ_{обр.C} + d\Delta H^\circ_{обр.D}) - (a\Delta H^\circ_{обр.A} + b\Delta H^\circ_{обр.B})$$

Типовая задача № 5.
Рассчитайте тепловой эффект реакции:

$$4NH_3\,(г) + 3O_2\,(г) = 2N_2\,(г) + 6H_2O\,(ж)$$

Решение. На основании 1-го следствия из закона Гесса записываем, чему равен тепловой эффект этой реакции:
$\Delta H^\circ = (2\Delta H^\circ_{обр.N_2} + 6\Delta H^\circ_{обр.H_2O}) - (4\Delta H^\circ_{обр.NH_3} + 3\Delta H^\circ_{обр.O_2})$
По табл. 21 находим теплоты образования NH_3 (г) и H_2O (ж):

$$\Delta H^\circ_{обр.NH_3} = -46 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^\circ_{обр.H_2O} = -286 \text{ кДж/моль}$$

Теплоты образования простых веществ O_2 и N_2 равны нулю: $\Delta H^\circ_{обр.O_2} = 0$, $\Delta H^\circ_{обр.N_2} = 0$.
Подставляем эти значения в записанное уравнение:

$$\Delta H^\circ = 6(-286) - 4(-46) = -1532 \text{ кДж}$$

Следовательно, термохимическое уравнение данной реакции:

$$4NH_3(г) + 3O_2(г) = 2N_2(г) + 6H_2O\,(ж);\ \Delta H^\circ = -1532 \text{ кДж}$$

Второе следствие из закона Гесса

Тепловые эффекты многих химических реакций можно рассчитать также по теплотам сгорания участвующих в них веществ.

● **Теплотой (энтальпией) сгорания $\Delta H^\circ_{сгор.}$ вещества, содержащего C, H, N, O, называется тепловой эффект реакции сгорания 1 моля этого вещества в достаточном количестве кислорода с образованием CO_2, H_2O(ж) и N_2** (продукты окисления других элементов специально указываются в каждом случае).

Например, если тепловой эффект реакции, рассмотренной в типовой задаче №5, разделить на 4, то получится теплота сгорания аммиака:

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(NH_3) = -383 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоты сгорания негорючих веществ (H_2O, CO_2 и др.) равны нулю.

● Согласно второму следствию из закона Гесса, **тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.**

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект ΔH° равен:

$$\Delta H^\circ = (\Delta H^\circ_{\text{сгор. A}} + b\Delta H^\circ_{\text{сгор. B}}) - (c\Delta H^\circ_{\text{сгор. C}} + d\Delta H^\circ_{\text{сгор. D}})$$

Типовая задача № 6.
Рассчитайте тепловой эффект реакции

$$C_2H_4(г) + H_2(г) = C_2H_6(г),$$

исходя из следующих термохимических уравнений:

$$C_2H_4(г) + 3O_2(г) = 2CO_2(г) + 2H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -337 \text{ ккал}$$

$$C_2H_6(г) + \frac{7}{2}O_2(г) = 2CO_2(г) + 3H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -373 \text{ ккал}$$

Решение. Тепловые эффекты приведенных реакций являются теплотами сгорания C_2H_4 и C_2H_6 соответственно. Теплотой сгорания водорода является теплота образования воды (см. табл. 21):

$$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -286 \text{ кДж или } -68{,}3 \text{ ккал}$$

По второму следствию из закона Гесса тепловой эффект данной реакции ΔH°_x равен:

$$\Delta H^\circ_x = (\Delta H^\circ_{\text{сгор. } C_2H_4} + \Delta H^\circ_{\text{сгор. } H_2}) - \Delta H^\circ_{\text{сгор. } C_2H_6} =$$

$$= -337 - 68{,}3 - (-373) = -32{,}3 \text{ ккал}$$

Термохимическое уравнение реакции:
$C_2H_4(г) + H_2(г) = C_2H_6(г);\ \Delta H^\circ = -32{,}3$ ккал

Вопросы для контроля

1. Какие реакции называются: а) экзотермическими; б) эндотермическими?
2. Что называется тепловым эффектом реакции? В каких единицах он выражается?
3. Что называется энтальпией? Какой знак имеет изменение энтальпии для: а) экзотермических реакций; б) эндотермических реакций?
4. Какие условия называются стандартными?
5. Как формулируется закон Гесса?
6. Что называется теплотой образования вещества? Сформулируйте первое следствие из закона Гесса.
7. Что называется теплотой сгорания вещества? Сформулируйте второе следствие из закона Гесса.

Задания для самостоятельной работы

1. Составьте термохимическое уравнение образования воды (жидкой) из простых веществ, если известно, что при образовании 1 моля воды выделяется 286 кДж теплоты.
2. Составьте термохимическое уравнение образования воды (газообразной) из простых веществ, если известно, что при образовании 9 г H_2O(г) выделяется 123 кДж теплоты. Обратите внимание, что при образовании воды в разном агрегатном состоянии — H_2O(г) и H_2O(ж) — выделяется разное количество теплоты (сравните с данными задачи № 1).
3. По термохимическому уравнению
   S(тв.) + O_2(г) = SO_2(г); $\Delta H^\circ = -297$ кДж рассчитайте:
   а) какое количество теплоты выделится при сгорании 640 г серы; б) сколько литров кислорода (н. у.) вступает в реакцию, если при этом выделяется 59,4 кДж теплоты; в) сколько граммов серы сгорело, если известно, что выделилось 594 кДж теплоты.
4. По термохимическому уравнению
   C(тв) + O_2(г) = CO_2(г); $\Delta H^\circ = -394$ кДж рассчитайте:
   а) сколько выделится теплоты при сгорании 1 кг угля (С); б) сколько литров кислорода вступило в реакцию (н. у.), если выделилось 240 кДж теплоты; в) сколько литров оксида углерода (IV) (н. у.) образуется, если выделяется 788 кДж теплоты.
5. Определите тепловой эффект реакции горения этанола: C_2H_5OH(ж) + $3O_2$(г) = $2CO_2$(г) + $3H_2O$(ж) по теплотам образования веществ, участвующих в реакции (табл. 21).
6. Используя второе следствие из закона Гесса, рассчитайте тепловой эффект реакции C(тв) + $2H_2$(г) = CH_4(г), если известно, что $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(CH_4) = -891$ кДж/моль, а теплоты сгорания углерода и водорода равны теплотам образования CO_2(г) и H_2O(ж) соответственно (см. табл. 21). Сравните рассчитанный тепловой эффект с табличным значением теплоты образования метана CH_4.

§ 4.3. Скорость химических реакций. Понятие о катализе

Раздел химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций, называется **химической кинетикой.**

Рассмотрим некоторые понятия, которые используются в химической кинетике.

Система в химии — рассматриваемое вещество или совокупность 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 гомогенньо 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.**

● **Скоростью гомогенной реакции** $\upsilon_{гом}$ называется количество вещества n, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени t в единице объема системы V:

$$\upsilon_{гом} = \frac{n_2 - n_1}{V(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t}, \qquad (4.3.1)$$

где n_1 — число молей реагирующего вещества в момент времени t_1; n_2 — число молей этого же вещества в момент времени t_2.

Отношение числа молей вещества к объему реакционной смеси n/V называется **мольно-объемной концентрацией,** обозначается буквой C и выражается обычно в **моль/л.** Таким образом;

$$\upsilon_{\text{гом}} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \qquad (4.3.2)$$

Следовательно, **скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации какого-либо из реагирующих веществ в единицу времени и выражается в моль/л · с.** Знак «+» в выражении 4.3.2 ставится в том случае, если C — концентрация какого-либо продукта реакции, а знак «−», если C — концентрация какого-либо исходного вещества (так как скорость реакции должна быть величиной положительной).

● **Скоростью гетерогенной реакции** $\upsilon_{\text{гет}}$ называется количество вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз S:

$$\upsilon_{\text{гет}} = \pm\frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}. \qquad (4.3.3)$$

Скорость любой химической реакции зависит от следующих факторов:

1) природа реагирующих веществ;
2) концентрация реагирующих веществ;
3) температура;
4) присутствие катализаторов.

Скорость гетерогенных реакций зависит также от:

а) величины поверхности раздела фаз (с увеличением поверхности раздела фаз скорость гетерогенных реакций увеличивается);
б) скорости подвода реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и скорости отвода от нее продуктов реакции.

Влияние **природы реагирующих веществ** на скорость реакции выражается в том, что при одних и тех же условиях различные вещества взаимодействуют друг с другом с разной скоростью. Например, при обычных условиях реакция между соляной кислотой HCl и раствором гидроксида натрия NaOH протекает практически мгновенно, а реакция между водородом H_2 и бромом Br_2 — медленно.

При увеличении **концентрации реагирующих веществ** скорость реакций увеличивается. Это объясняется

тем, что при увеличении количества вещества в единице объема увеличивается число столкновений между частицами реагирующих веществ.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс** (Гульдберг и Вааге, Норвегия, 1867 г.):

● **Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.**

Для простейших одностадийных реакций концентрации веществ берутся в степенях, которые равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

Например, для реакции **aA + bB = cC + dD** (где a, b, c, d — коэффициенты перед формулами веществ A, B, C, D) скорость реакции в соответствии с законом действующих масс равна:

$$\upsilon = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \qquad (4.3.4)$$

где [A] и [B] — концентрации исходных веществ;

k — **константа скорости реакции,** которая равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ [A] = [B] = 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, но *не зависит от концентрации веществ.*

Выражения типа 4.3.4 называются **кинетическими уравнениями реакций.** В кинетические уравнения входят концентрации газообразных и растворенных веществ, но не входят концентрации твердых веществ:

$2SO_2(г) + O_2(г) = 2SO_3(г)$; $\quad \upsilon = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$;

$CuO(тв.) + H_2(г) = Cu(тв.) + H_2O(г)$; $\quad \upsilon = k \cdot [H_2]$.

По кинетическим уравнениям можно рассчитывать, как изменяется скорость реакции при изменении концентрации реагирующих веществ.

Типовая задача №1.

Определите, как изменится скорость реакции синтеза аммиака: N_2 (г) + $3H_2$ (г) = $2NH_3$ (г) при: а) увеличении концентрации исходных веществ в 3 раза; б) при уменьшении давления в реакционной смеси в 2 раза.

Решение.

а) Запишем кинетическое уравнение данной реакции:

$$\upsilon = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3.$$

Пусть x — концентрация N_2, y — концентрация H_2. Тогда скорость реакции равна:

$$\upsilon = k \cdot x \cdot y^3.$$

Если концентрации увеличены в 3 раза, то $[N_2] = 3x$, $[H_2] = 3y$, а скорость реакции равна: $\upsilon' = k \cdot 3x \cdot (3y)^3 = 81\ k \cdot x \cdot y^3$. Отношение скоростей равно: $\upsilon'/\upsilon = 81k \cdot x \cdot y^3 / k \cdot x \cdot y^3 = 81$.

б) Концентрации газообразных веществ пропорциональны давлению: при уменьшении давления в 2 раза концентрации газообразных веществ также в 2 раза уменьшаются. Таким образом, если до изменения давления концентрации N_2 и H_2 были равны соответственно x и y, то после уменьшения давления в 2 раза стали равны $x/2$ и $y/2$. Скорости реакции до и после изменения давления равны:

$$\upsilon = k \cdot x \cdot y^3 \qquad \text{и} \qquad \upsilon' = k \cdot x/2 \cdot (y/2)^3$$

Отношение скоростей равно:

$$\upsilon'/\upsilon = k \cdot x/2 \cdot (y/2)^3 \,/\, k \cdot x \cdot y^3 = 1/16.$$

Ответ: а) при увеличении концентраций исходных веществ в 3 раза скорость реакции увеличивается в 81 раз; б) при уменьшении давления в реакционной смеси в 2 раза скорость реакции уменьшается в 16 раз.

При увеличении **температуры** скорость большинства химических реакций повышается. Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется **правилу Вант-Гоффа:**

● При повышении температуры на 10° скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Это правило математически выражается следующей формулой:

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{t^\circ_2 - t^\circ_1}{10}} = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \qquad (4.3.5)$$

где γ — температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°; υ_1 — скорость реакции при температуре t^0_1; υ_2 — скорость реакции при температуре t^0_2.

По правилу Вант-Гоффа можно рассчитывать, как изменяется скорость реакций при изменении температуры.

Типовая задача № 2.
Определите, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 10 до 50°С, если температурный коэффициент реакции равен 3.

Решение.

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{t^\circ_2 - t^\circ_1}{10}} = \upsilon_1 \cdot 3^{(50-10)/10} = \upsilon_1 \cdot 3^4 = 81\upsilon_1;\ \ \upsilon_2 / \upsilon_1 = 81.$$

Ответ: при повышении температуры от 10 до 50°С скорость реакции увеличивается в 81 раз, если температурный коэффициент реакции равен 3.

Рассмотренный пример показывает, что даже небольшое повышение температуры вызывает резкое увеличение скорости реакции. Причины этого объясняет **теория активных молекул (теория активации).** Согласно этой теории, в реакции могут участвовать только те молекулы, энергия которых больше средней энергии молекул на какую-то определенную величину. Эта избыточная энергия называется **энергией активации.** Она необходима для разрыва или ослабления химических связей в молекулах исходных веществ. Молекулы, избыточная энергия которых больше энергии активации, называются **активными молекулами.** Чем больше число активных молекул, тем больше скорость реакции. При повышении температуры число активных молекул резко увеличивается.

Одним из важнейших факторов, которые влияют на скорость реакции, является **присутствие катализатора.**

● **Катализатором называется вещество, которое изменяет скорость реакции, но не расходуется в результате реакции.**

● **Явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов называется катализом. Реакции, которые протекают с участием катализаторов, называются каталитическими реакциями.**

Катализ бывает **гомогенным** и **гетерогенным.** Если реагенты и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии (обычно газообразном) или являются компонентами одного раствора, то такой катализ называется гомогенным. В случае гетерогенного катализа реагенты и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях: катализатор обычно является твердым

веществом, а реагенты — жидкими или газообразными веществами. Например:

$$2SO_2(г) + O_2(г) \xrightleftharpoons{NO(г)} 2SO_3(г) \text{ — } \textit{гомогенный катализ}$$

$$N_2(г) + 3H_2(г) \xrightleftharpoons{Fe(тв)} 2NH_3(г) \text{ — } \textit{гетерогенный катализ}$$

Механизм действия катализаторов является очень сложным. Существует гипотеза об образовании *промежуточных соединений* при взаимодействии катализатора и реагента.

Если реакция **А + В = АВ** без катализатора протекает медленно, то при добавлении катализатора **К** он взаимодействует с одним из исходных веществ (например, А) и образует непрочное промежуточное соединение **АК**:

$$\mathbf{A + K = AK.}$$

Это соединение с большой скоростью реагирует с другим исходным веществом; при этом образуется конечный продукт реакции **АВ**, а катализатор выделяется в свободном состоянии:

$$\mathbf{AK + B = AB + K.}$$

Обычно катализаторами называют вещества, которые **увеличивают** скорость реакции. Однако существуют также вещества, в присутствии которых реакции **замедляются**. Такие вещества называются **ингибиторами**.

Катализ играет огромную роль не только в химии, но и в биологии. Практически все биохимические процессы протекают с участием биологических катализаторов. Эти катализаторы называются **ферментами (энзимами)**. По своей химической природе ферменты являются белками.

Вопросы для контроля

1. Как называется раздел химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций?
2. Что такое фаза химической системы? Как называются системы, которые состоят: а) из одной фазы; б) из двух или нескольких фаз?
3. Какие реакции называются: а) гомогенными; б) гетерогенными?
4. Что называется скоростью гомогенной реакции? Чему равна скорость гомогенной реакции?
5. Что называется скоростью гетерогенной реакции?

6. От каких факторов зависит скорость любой химической реакции? Какие дополнительные факторы влияют на скорость гетерогенных реакций?
7. Как формулируется закон действующих масс?
8. Чему равна константа скорости реакции?
9. Как формулируется правило Вант-Гоффа?
10. Для чего необходима энергия активации? Какие молекулы называются активными?
11. Что такое катализатор? Что называется катализом?
12. Какой катализ называется гомогенным? Приведите пример такого катализа.
13. Какой катализ называется гетерогенным? Приведите пример.
14. Как называются вещества, которые замедляют химические реакции?
15. Что такое ферменты (энзимы)?

Задания для самостоятельной работы

1. Определите скорость химической реакции A + B = AB, если начальная концентрация вещества A была равна 1 моль/л, а через 4 секунды концентрация этого вещества стала равна 0,6 моль/л.
2. Определите, как изменится скорость реакции

$$2SO_2(г) + O_2(г) = 2\ SO_3(г)$$

при: а) уменьшении концентрации исходных веществ в 2 раза; б) при увеличении давления в 3 раза.
3. Определите, как изменится скорость реакции

$$CO_2(г) + C(тв) = 2\ CO(г)$$

при уменьшении давления в 4 раза.
4. Рассчитайте, как изменится скорость реакции, температурный коэффициент которой равен 2, при: а) повышении температуры на 30°; б) понижении температуры от 70°C до 20°C.
5. На сколько градусов нужно понизить температуру для уменьшения скорости реакции в 27 раз, если ее температурный коэффициент равен 3?
6. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 40° ее скорость увеличивается в 256 раз?

§ 4.4. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие

Все химические реакции делятся на два типа: **обратимые** и **необратимые.**

● **Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении, т. е. продукты этих реакций не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ.**

Необратимая реакция заканчивается тогда, когда полностью расходуется хотя бы одно из исходных веществ. Необратимыми являются реакции горения; многие реакции термического разложения сложных веществ; большинство реакций, в результате которых образуются осадки или выделяются газообразные вещества, и др. Например:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2 + 3H_2O$$

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

● **Обратимыми называются реакции, которые одновременно протекают в прямом и в обратном направлениях:**

$$A + B \underset{\text{Обратная реакция}}{\overset{\text{Прямая реакция}}{\rightleftharpoons}} C + D$$

В уравнениях обратимых реакций используется *знак обратимости* ($\rightleftarrows$).

Примером обратимой реакции является синтез йодоводорода из водорода и йода:

$$H_2(г) + I_2(г) \overset{350^\circ C}{\rightleftharpoons} 2HI(г)$$

Через некоторое время после начала этой реакции в газовой смеси можно обнаружить не только конечный продукт реакции HI, но и исходные вещества — H_2 и I_2. Как бы долго ни продолжалась реакция, в реакционной смеси при 350°C всегда будет содержаться приблизительно 80% HI, 10% H_2 и 10% I_2. Если в качестве исходного вещества взять HI и нагреть его до той же температуры, то можно обнаружить, что через некоторое время соотношение между количествами всех трех веществ будет таким же. Таким образом, при образовании йодоводорода из водорода и йода одновременно осуществляются прямая и обратная реакции.

Если в качестве исходных веществ взяты водород и йод в концентрациях $[H_2]$ и $[I_2]$, то скорость прямой реакции в начальный момент времени была равна: $\upsilon_{пр} = k_{пр}\,[H_2]\cdot[I_2]$ (рис. 19). Скорость обратной реакции $\upsilon_{обр} = k_{обр}\,[HI]^2$ в начальный момент времени равна нулю, так как йодоводород в реакционной смеси отсутствует ($[HI] = 0$). Постепенно скорость прямой реакции уменьшается, так как водород и йод вступают в реакцию и их концентрации понижаются. При этом скорость обратной реакции увеличивается, потому что концентрация образующегося йодоводорода постепенно возрастает. Когда скорости прямой и обратной реакций станут одинаковыми, наступает **химическое равновесие**. В состоянии равновесия за определенный промежуток времени образуется столько же молекул HI, сколько их распадается на H_2 и I_2.

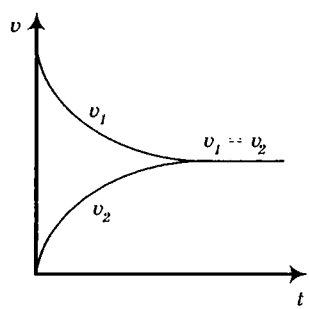


Рис. 19. Изменение скорости прямой (υ_1) и обратной (υ_2) реакций с течением времени (t)

● **Состояние обратимой реакции, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется химическим равновесием.**

Химическое равновесие является **динамическим равновесием.** В равновесном состоянии продолжают протекать и прямая, и обратная реакции, но так как скорости их равны, концентрации всех веществ в реакционной системе не изменяются. Эти концентрации называются **равновесными концентрациями.**

Для обратимой реакции $\mathbf{aA + bB \rightleftarrows cC + dD}$ в состоянии равновесия:

$$\upsilon_{пр} = k_{пр}[A]_p^a \cdot [B]_p^b; \qquad \upsilon_{обр} = k_{обр}[C]_p^C \cdot [D]_p^d,$$

где $[A]_p$, $[B]_p$, $[C]_p$, $[D]_p$ — равновесные концентрации.

Так как $\upsilon_{пр} = \upsilon_{обр}$, то:

$$k_{пр}[A]_p^a \cdot [B]_p^b = k_{обр}[C]_p^C \cdot [D]_p^d$$

Отсюда

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b},$$

$k_{пр} = \text{const}$, $k_{обр} = \text{const}$, следовательно, $\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \text{const}$.

● Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является величиной постоянной и называется **константой равновесия** ($К_р$):

$$К_р = \frac{k_{пр}}{k_{обр}}$$

$$К_р = \frac{[C]_p^c \cdot [D]_p^d}{[A]_p^a \cdot [B]_p^b}$$

Концентрации твердых веществ в выражение константы равновесия не входят.

Константа равновесия данной реакции зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации реагирующих веществ Присутствие катализатора также не влияет на константу равновесия; он одновременно увеличивает скорость прямой и обратной реакций, а поэтому только уменьшает время достижения равновесия.

Численное значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции. Чем больше $К_р$, тем полнее исходные вещества (A и B) превращаются в продукты реакции (C и D), т.е. тем больше выход продуктов реакции.

При $К_р < 1$ в равновесной системе преобладают исходные вещества.

Типовая задача № 1.
Составить выражение константы равновесия и вычислить ее значение для реакции:

$$2SO_2(г) + O_2(г) \rightleftarrows 2SO_3(г),$$

если равновесные концентрации равны:

$$[SO_2] = 0{,}12 \text{ моль/л}, [O_2] = 0{,}06 \text{ моль/л},$$
$$[SO_3] = 0{,}04 \text{ моль/л}.$$

Решение.

$$K_p = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0{,}04^2}{0{,}12^2 \cdot 0{,}06^2} = 1{,}85.$$

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие является **подвижным**. При изменении внешних условий скорости прямой и обратной реакций могут стать неодинаковыми, что обусловливает **смещение (сдвиг) равновесия.**

Если в результате внешнего воздействия скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, то говорят о смещении равновесия **вправо (в сторону прямой реакции).** Если скорость обратной реакции становится больше скорости прямой реакции, то говорят о смещении равновесия **влево (в сторону обратной реакции).** Результатом смещения равновесия является переход системы в новое равновесное состояние с другим соотношением концентраций реагирующих веществ.

Направление смещения равновесия определяется принципом, который был сформулирован французским ученым Ле-Шателье (1884 г.):

● **Если на равновесную систему оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая противодействует этому воздействию.**

Важнейшими внешними факторами, которые могут приводить к смещению химического равновесия, являются:

а) концентрации реагирующих веществ;

б) температура;

в) давление.

Влияние концентрации реагирующих веществ. Если в равновесную систему вводится какое-либо из участвующих в реакции веществ, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество расходуется. Если из равновесной системы выводится какое-либо вещество, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество образуется.

Например, рассмотрим, какие вещества следует вводить и какие вещества выводить из равновесной системы для смещения обратимой реакции синтеза аммиака вправо:

$$N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3(г)$$

Для смещения равновесия вправо (в сторону прямой реакции образования аммиака) необходимо в равновесную смесь вводить азот и водород (т. е. увеличивать их концентрации) и выводить из равновесной смеси аммиак (т. е. уменьшать его концентрацию).

Влияние температуры. Прямая и обратная реакции имеют противоположные тепловые эффекты: если прямая реакция экзотермическая, то обратная реакция эндотермическая (и наоборот). При нагревании системы (т. е. повышении ее температуры) равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; при охлаждении (понижении температуры) равновесие смещается в сторону экзотермической реакции.

Например, реакция синтеза аммиака является экзотермической: $N_2(г) + 3H_2(г) \rightarrow 2NH_3(г) + 92$ кДж, а реакция разложения аммиака (обратная реакция) является эндотермической: $2NH_3(г) \rightarrow N_2(г) + 3H_2(г) - 92$ кДж.

Поэтому повышение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции разложения аммиака.

Влияние давления. Давление влияет на равновесие реакций, в которых принимают участие газообразные вещества. Если внешнее давление повышается, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой число молекул газа уменьшается. И наоборот, равновесие смещается в сторону образования большего числа газообразных молекул при понижении внешнего давления. Если реакция протекает без изменения числа

молекул газообразных веществ, то давление не влияет на равновесие в данной системе.

Например, дляя увеличения выхода аммиака (смещение вправо) необходимо повышать давление в системе обратимой реакции $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftarrows 2NH_3$ (г), так как при протекании прямой реакции число газообразных молекул уменьшается (из четырех молекул газов азота и водорода образуются две молекулы газа аммиака).

Вопросы для контроля

1. Какие реакции называются необратимыми? Приведите примеры.
2. Какие реакции называются обратимыми? Приведите примеры.
3. Что называется химическим равновесием?
4. Что называется константой равновесия?
5. От чего зависит и от чего не зависит константа равновесия?
6. Что характеризует численное значение константы равновесия?
7. Каково соотношение скоростей прямой и обратной реакций при смещении равновесия: а) вправо; б) влево?
8. Как формулируется принцип подвижного равновесия Ле-Шателье?
9. Какие внешние факторы влияют на смещение химического равновесия?
10. Как влияет изменение концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия? Приведите примеры.
11. Как влияет температура на состояние химического равновесия? Приведите примеры.
12. Как влияет давление на состояние химического равновесия? В каких случаях давление не влияет на химическое равновесие? Приведите примеры.

Задания для самостоятельной работы

1. Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции $C(тв) + H_2O(г) \rightleftarrows CO(г) + H_2(г)$, если равновесные концентрации CO, H_2 и H_2O равны соответственно $5{,}66 \cdot 10^{-2}$; $5{,}66 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.
2. Вычислите константу равновесия реакции: $H_2(г) + I_2(г) \rightleftarrows 2HI(г)$, если равновесные концентрации водорода, йода и йодоводорода равны соответственно $0{,}065 \cdot 10^{-3}$, $1{,}065 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}87 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. В какую сторону смещается равновесие в следующих равновесных системах при повышении температуры:

а) $2NO_2(г) \rightleftarrows N_2O_4(г)$; $\Delta H = +9{,}6$ кДж;

б) $2CO\ (г) + O_2(г) \rightleftarrows 2CO_2(г)$; $\Delta H = -568$ кДж;

в) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$; $\Delta H = -113$ кДж?

4. В какую сторону смещается равновесие обратимой реакции:

$$2CO(г) + O_2(г) \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} 2CO_2(г)$$

при: а) увеличении концентрации оксида углерода (IV); б) повышении давления?

5. В какую сторону смещается равновесие обратимой реакции:

$$CO(г) + H_2O(г) \rightleftarrows CO_2(г) + H_2(г);\ \Delta H = -42{,}6\ кДж,$$

если: а) уменьшить концентрацию паров воды, б) увеличить давление в системе?

6. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции:

$$CO(г) + H_2O(г) \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} CO_2(г) + H_2(г),$$

если исходные концентрации веществ равны: $[CO] = 0{,}1$ моль/л, $[H_2O] = 0{,}4$ моль/л, а константа равновесия при данной температуре равна 1.

§ 4.5. Общая классификация химических реакций

В предыдущих параграфах были рассмотрены классификации реакций по различным признакам.

1. По признаку **изменения степеней окисления элементов** в молекулах реагирующих веществ все реакции делятся на:
   а) ***окислительно-восстановительные реакции (реакции с переносом электронов);***
   б) ***не окислительно-восстановительные реакции (реакции без переноса электронов).***
2. По **знаку теплового эффекта** все реакции делятся на:
   а) ***экзотермические (идущие с выделением теплоты);***
   б) ***эндотермические (идущие с поглощением теплоты).***
3. По признаку **однородности реакционной системы** реакции делятся на:
   а) ***гомогенные (протекающие в однородной системе);***

б) *гетерогенные (протекающие в неоднородной системе).*

4. В зависимости от **присутствия** или **отсутствия катализатора** реакции делятся на:
   а) *каталитические (идущие с участием катализатора);*
   б) *некаталитические (идущие без катализатора).*
5. По признаку **обратимости** все химические реакции делятся на:
   а) *необратимые (протекающие только в одном направлении);*
   б) *обратимые (протекающие одновременно в прямом и в обратном направлениях).*

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 + ... = D.**

Существует большое число реакций соединения простых веществ (металлов с неметаллами, неметаллов с неметаллами), например.

$Fe + S = FeS$ $\qquad$ $2Na + H_2 = 2NaH$

$S + O_2 = SO_2$ $\qquad$ $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

Реакции соединения простых веществ всегда являются окислительно-восстановительными реакциями. Как правило, эти реакции экзотермичны.

В реакциях соединения могут участвовать и сложные вещества, например:

$CaO + SO_3 = CaSO_4$ $\qquad$ $K_2O + H_2O = 2KOH$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

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:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3 \qquad 2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

● **Реакции разложения** — это реакции, при протекании которых из одного сложного вещества образуются два или несколько более простых веществ: **A = B + C + ...**

Продуктами разложения исходного вещества могут быть как простые, так и сложные вещества, например:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O \qquad BaCO_3 = BaO + CO_2$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

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:

$$\mathbf{A + BC = AC + B}$$

Эти реакции почти всегда являются окислительно-восстановительными реакциями. Например:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$$

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

Существует небольшое число реакций замещения, в которых участвуют сложные вещества и которые происходят без изменения степеней окисления элементов, например:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

● **Реакции обмена** — это реакции между двумя сложными веществами, молекулы которых обмениваются своими составными частями:

$$\mathbf{AB + CD = AD + CB}$$

Реакции обмена всегда протекают без переноса электронов, т. е. являются не окислительно-восстановительными реакциями. Например:

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

В результате реакций обмена обычно образуются осадок (↓), или газообразное вещество (↑), или слабый электролит (например, вода).

Вопросы для контроля

1. Назовите признаки, по которым классифицируют химические реакции.
2. На какие типы делятся химические реакции по: а) признаку изменения степеней окисления; б) знаку теплового эффекта; б) обратимости?
3. На какие типы делятся химические реакции по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции?
4. Какие реакции называются реакциями соединения? Приведите примеры.
5. Какие реакции называются реакциями разложения? Приведите примеры.
6. Какие реакции называются реакциями замещения? Приведите примеры.
7. Какие реакции называются реакциями обмена? Приведите примеры.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите примеры образования *оксида меди* (II) в результате реакций: а) соединения; б) разложения; *хлорида алюминия* в результате реакций: а) замещения; б) соединения; в) обмена.
2. К какому типу реакций (соединения, разложения, замещения, обмена) относится реакция *образования воды* в результате: а) горения водорода в кислороде; б) восстановления оксида меди водородом; в) взаимодействия гидроксида калия с соляной кислотой? Напишите уравнения данных реакций.

3. Приведите по 2 примера реакций соединения и разложения, которые протекают: а) без изменения степеней окисления всех элементов; б) с изменением степеней окисления всех или некоторых элементов.

Тест № 5
по теме: «Химические реакции и закономерности их протекания»

(Число правильных ответов — 11)

Вариант I

1. Какие из следующих веществ могут являться окислителями?

Ⓐ NH_3 Ⓑ Br_2 Ⓒ $KClO_3$

Ⓓ Fe Ⓔ HNO_3

2. Как называется следующий процесс и сколько электронов в нем участвует: $Cl^0_2 \rightarrow 2\ Cl^{+1}$?

Ⓐ восстановление, $1\bar{e}$

Ⓑ окисление, $2\bar{e}$

Ⓒ восстановление, $2\bar{e}$

Ⓓ окисление, $1\bar{e}$

3. Какие неравенства справедливы для эндотермической реакции?

Ⓐ $Q < 0$ Ⓑ $Q > 0$ Ⓒ $\Delta H < 0$ Ⓓ $\Delta H > 0$

4. При каких условиях равновесие обратимой реакции $N_2(г) + O_2(г) \rightleftarrows 2NO(г)$; $\Delta H > 0$ смещается вправо?

Ⓐ повышение температуры

Ⓑ понижение температуры

Ⓒ увеличение давления

Ⓓ увеличение концентрации азота

Ⓔ уменьшение концентрации NO

Ⓕ уменьшение концентрации кислорода

5. Какие из следующих реакций являются реакциями замещения?

Ⓐ $P_2O_5 + 6KOH = 2K_3PO_4 + 3H_2O$

Ⓑ $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$

Ⓑ $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$

Ⓖ $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuO + H_2O$

Вариант II

1. Какие из следующих веществ могут являться и окислителями, и восстановителями?

Ⓐ SO_2 Ⓑ Na

Ⓑ H_2 Ⓖ $K_2Cr_2O_7$

Ⓓ HNO_2

2. Как называется следующий процесс и сколько электронов в нем участвует: $S^{+6} \rightarrow S^{-2}$?

Ⓐ окисление, $4\bar{e}$ Ⓑ восстановление, $8\bar{e}$

Ⓑ окисление, $8\bar{e}$ Ⓖ восстановление, $4\bar{e}$

3. Какие неравенства справедливы для экзотермической реакции?

Ⓐ $\Delta H > 0$ Ⓑ $\Delta H < 0$

Ⓑ $Q > 0$ Ⓖ $Q < 0$

4. При каких условиях равновесие обратимой реакции $CO_2(г) + C(тв) \rightleftarrows 2CO(г)$; $\Delta H < 0$ смещается влево?

Ⓐ повышение температуры

Ⓑ понижение температуры

Ⓑ увеличение давления

Ⓖ уменьшение концентрации CO_2

Ⓓ увеличение концентрации CO_2

Ⓔ уменьшение концентрации CO

5. Какие из следующих реакций являются реакциями соединения?

Ⓐ $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

Ⓑ $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$

Ⓑ $CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$

Ⓖ $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HNO_3$

Раздел 5

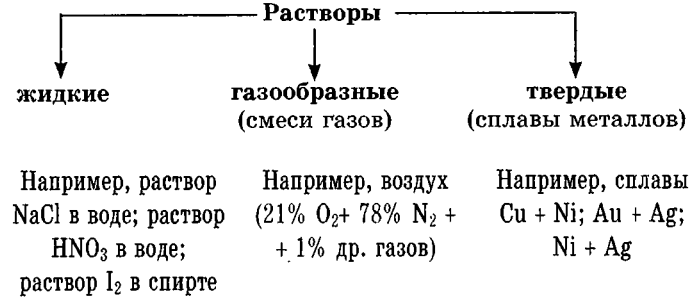
РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Растворы широко применяются в различных сферах деятельности человека. Они имеют большое значение для живых организмов. Человек, животные и растения усваивают питательные вещества в виде растворов. Сложные физико-химические процессы в организмах человека, животных и растений протекают в растворах. Растворами являются физиологические жидкости — плазма крови, лимфа, желудочный сок и др. В медицине применяются водные растворы солей, которые по составу соответствуют плазме крови. Эти растворы называются физиологическими. Их вводят в кровь при некоторых заболеваниях. Многие медицинские препараты являются растворами различных химических веществ в воде или спирте. Природная вода является раствором. Минеральные воды, которые представляют собой растворы углекислого газа, сероводорода, соединений железа, брома, йода и других веществ, применяют при лечении различных заболеваний.

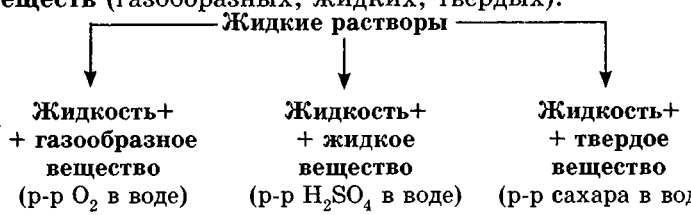
В различных производственных и биологических процессах большую роль играют растворы электролитов. Свойства этих растворов объясняет теория электролитической диссоциации. Знание теории электролитической диссоциации является основой для изучения свойств неорганических и органических соединений, для глубокого понимания механизмов химических реакций в растворах электролитов.

§ 5.1. Понятие о растворах. Процесс растворения. Растворимость веществ

● **Растворы — гомоге́нные (однородные) системы переменного состава, которые содержат два или несколько компонентов.**



Наиболее распространены жидкие растворы. Они состоят из **растворителя** (жидкости) и **растворенных веществ** (газообразных, жидких, твердых):



Жидкие растворы могут быть водные и неводные. **Водные растворы** — это растворы, в которых растворителем является вода. **Неводные растворы** — это растворы, в которых растворителями являются другие жидкости (бензол, спирт, эфир и т. д.).

На практике чаще применяются водные растворы.

Растворение веществ

Растворение — сложный физико-химический процесс. Разрушение структуры растворяемого вещества и распределение его частиц между молекулами растворителя — это физический процесс. Одновременно происходит взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества, т. е. химический процесс. В результате этого взаимодействия образуются сольваты.

● **Сольваты — продукты переменного состава, которые образуются при химическом взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя.**

Если растворителем является вода, то образующиеся сольваты называются **гидра́тами.**

Процесс образования сольватов называется **сольвата́цией.** Процесс образования гидратов называется **гидрата́цией.**

Гидраты некоторых веществ можно выделить в кристаллическом виде при выпаривании растворов Например:

$$\underset{\text{В-во белого цвета}}{CuSO_4} + H_2O \xrightarrow[\text{рение}]{\text{Раство-}} \underset{\text{р-р}}{\text{Синий}} \xrightarrow[\text{ривание}]{\text{Выпа-}} \underset{\text{цвета}}{\text{Кристаллич. в-во синего}}$$

Что представляет собой и как образуется кристаллическое вещество синего цвета?

При растворении в воде сульфата меди (II) происходит его диссоциация на ионы:

$$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Образующиеся ионы взаимодействуют с молекулами воды:

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O \rightarrow \underbrace{Cu^{2+} \cdot 4H_2O}_{\text{Синий цвет}} + \underbrace{SO_4^{2-} \cdot H_2O}_{\text{Гидратированные ионы}}$$

При выпаривании раствора образуется кристаллогидрат сульфата меди (II) — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются кристаллогидра́тами.

Вода, входящая в их состав, называется **кристаллизацио́нной водой.** Примеры кристаллогидратов:

медный купорос

$CuSO_4 \cdot \boxed{5H_2O}$ — Кристаллизационная вода

глауберова соль

$Na_2SO_4 \cdot \boxed{10H_2O}$

кристаллическая сода

$Na_2CO_3 \cdot \boxed{10H_2O}$

Впервые идею о химическом характере процесса растворения высказал Д.И. Менделеев в разработанной им **химической (гидратной) теории растворов** (1887 г.).

Доказательством физико-химического характера процесса растворения являются **тепловые эффекты при растворении,** т.е. выделение или поглощение теплоты.

Тепловой эффект растворения равен сумме тепловых эффектов физического и химического процессов. Физический процесс протекает с поглощением теплоты, химический — с выделением.

Если в результате гидратации (сольватации) выделяется больше теплоты, чем ее поглощается при разрушении структуры вещества, то растворение — экзотермический процесс. Выделение теплоты наблюдается, например, при растворении в воде таких веществ, как NaOH, $AgNO_3$, H_2SO_4, $ZnSO_4$ и др.

Если для разрушения структуры вещества необходимо больше теплоты, чем ее выделяется при гидратации, то растворение — эндотермический процесс. Это происходит, например, при растворении в воде $NaNO_3$, KCl, K_2SO_4, KNO_2, NH_4Cl и др.

Растворимость веществ

Известно, что одни вещества хорошо растворяются, другие — плохо. При растворении веществ образуются насыщенные и ненасыщенные растворы.

Насыщенный раствор — это раствор, который содержит максимальное количество растворяемого вещества при данной температуре.

Ненасыщенный раствор — это раствор, который содержит меньше растворяемого вещества, чем насыщенный при данной температуре.

Количественной характеристикой растворимости является коэффициент растворимости.

Коэффициент растворимости показывает, какая максимальная масса вещества может раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Растворимость в воде выражают в граммах вещества на 100 г воды (г/100 г H_2O).

По растворимости в воде вещества делят на 3 группы:

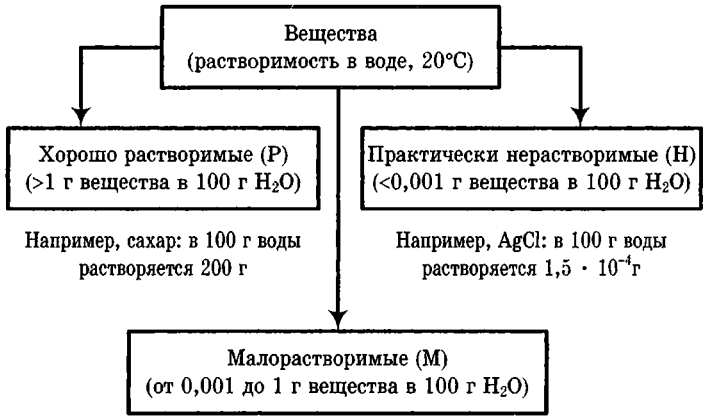


Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде представлена на втором форзаце этой книги.

Растворимость веществ зависит от природы растворителя, от природы растворенного вещества, температуры, давления (для газов). Растворимость **газов** при повышении температуры уменьшается, при повышении давления — увеличивается.

Зависимость растворимости **твердых веществ** от температуры показывают кривые растворимости (рис. 20). Раство-

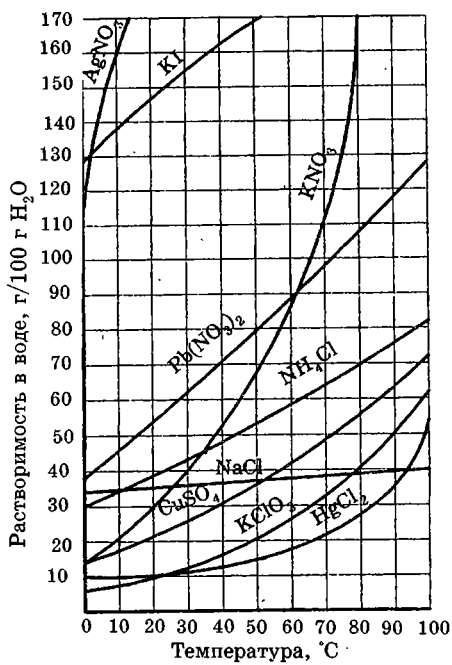


Рис. 20. Кривые растворимости твердых веществ

римость многих твердых веществ увеличивается при повышении температуры.

По кривым растворимости можно определять: 1) коэффициент растворимости веществ при различных температурах; 2) массу растворенного вещества, которое выпадает в осадок при охлаждении раствора от t_1 °C до t_2 °C.

Процесс выделения вещества путем испарения или охлаждения его насыщенного раствора называется **перекристаллизацией**. Перекристаллизация используется для очистки веществ.

Типовая задача.

Воду объемом 100 мл насыщают нитратом калия KNO_3 при 70°C. Раствор охлаждают до 20°C. Какая масса соли выпадает в осадок?

Дано: $V(H_2O) = 100$ мл

$t_1^\circ = 70^\circ C$; $t_2^\circ = 20^\circ C$

Найти: $m(KNO_3)$

Решение.

1. Масса воды равна:

$$m(H_2O) = V(H_2O) \cdot \rho(H_2O) = 100 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 100 \text{ г}$$

2. По кривой растворимости (рис. 20) нитрата калия находим растворимость KNO_3 при 70°C и при 20°C:
   при 70°C растворимость KNO_3 — 110 г;
   при 20°C растворимость KNO_3 — 30 г.
3. Рассчитываем массу соли, выпавшей в осадок:

$$m(KNO_3) = 110 \text{ г} - 30 \text{ г} = 80 \text{ г}$$

Ответ: при охлаждении насыщенного раствора KNO_3 от 70°C до 20°C выпадает в осадок 80 г соли.

Вопросы для контроля

1. Что такое растворы?
2. Как классифицируют растворы по агрегатному состоянию?
3. Из каких компонентов состоит жидкий раствор?
4. Что такое водные и неводные растворы?
5. Какие процессы протекают при растворении веществ в жидких растворителях?
6. Что такое гидраты (сольваты); гидратация (сольватация)?
7. Какие вещества называются кристаллогидратами? Приведите примеры.
8. Кто и когда создал химическую (гидратную) теорию растворов?
9. Чему равен тепловой эффект растворения?

10. Что такое насыщенные растворы; ненасыщенные растворы?
11. Что показывает коэффициент растворимости?
12. Как делятся вещества по растворимости? Приведите примеры.
13. От каких факторов зависит растворимость веществ?
14. Что показывают кривые растворимости?

Задачи для самостоятельной работы:*

1. Найти растворимость хлорида аммония NH_4Cl при 20°С, 60°С, 90°С.
2. Какова растворимость нитрата серебра $AgNO_3$ при 0°С?
3. В какой массе воды надо растворить KNO_3 массой 120 г, чтобы получить раствор, насыщенный при 30°С?
4. Растворимость бромида натрия при 20°С равна 90,5 г. Какую массу этой соли следует растворить в воде массой 900 г при 20°С для получения насыщенного раствора?
5. Определить массовую долю (%) кристаллизационной воды в медном купоросе, глауберовой соли, кристаллической соде.
6. Какую массу безводного сульфата натрия можно получить из глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ массой 6,44 г?
7. Какая масса воды соединяется с безводным сульфатом натрия массой 56,8 г при образовании кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$?
8. Из какой массы медного купороса можно получить сульфат меди (II) массой 80 г?
9. При выпаривании насыщенного при 20°С водного раствора хлорида натрия массой 200 г получена соль, масса которой 52, 64 г. Какова растворимость в воде хлорида натрия при 20°С?

§ 5.2. Количественная характеристика состава растворов

Для качественной характеристики растворов используют понятия **«разбавленный раствор»** (содержит мало растворенного вещества) и **«концентрированный раствор»** (содержит много растворенного вещества).

При работе с растворами необходимо знать их количественный состав. Количественный состав растворов выражается различными способами. Мы изучим два способа: а) массовая доля растворенного вещества; б) молярная концентрация (молярность).

---

* При решении некоторых задач используются кривые растворимости (см. рис. 20).

Массовая доля растворенного вещества

● **Массовой долей растворенного вещества называется отношение массы растворенного вещества к массе раствора:**

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})},$$

где ω — массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях единицы; m(в-ва) — масса растворенного вещества, г; m(р-ра) — масса раствора, г.

Массовую долю можно выражать также в процентах:

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%.$$

Массовую долю растворенного вещества, выраженную в процентах, часто называют **проце́нтной концентра́цией раствора.**

Пример. В водном растворе хлорида натрия NaCl его массовая доля равна 10%, или 0,1. Это значит, что в растворе массой 100 г содержится 10 г хлорида натрия и 90 г воды.

Массу раствора можно рассчитать по формулам:

$$m(\text{р-ра}) = m(\text{растворителя}) + m(\text{в-ва});$$

$$m(\text{р-ра}) = \rho \cdot V,$$

где V — объем раствора, мл; ρ — плотность раствора, г/мл.

Молярная концентрация

● **Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества в одном литре раствора.**

Молярную концентрацию можно рассчитать по формуле:

$$C = \frac{n}{V},$$

где C — молярная концентрация, моль/л; n — количество растворенного вещества, моль; V — объем раствора, л.

Молярная концентрация С, моль/л	Обозначение молярности	Название раствора
1	1 М	Одномолярный (молярный)
0,5	0,5 М	Полумолярный
0,1	0,1 М	Децимолярный
0,01	0,01 М	Сантимолярный
0,001	0,001 М	Миллимолярный

На практике часто переходят от одного способа выражения концентрации к другому по известной плотности раствора, применяя формулу $m = \rho \cdot V$.

Типовая задача № 1.
В растворе массой 100 г содержится хлорид бария массой 20 г. Какова массовая доля хлорида бария в растворе?

Дано:
m(р-ра) = 100 г;
$m(BaCl_2)$ = 20 г.

Найти:
$\omega\%(BaCl_2)$

Решение:
Массовая доля $BaCl_2$ равна отношению его массы к общей массе раствора:

$$\omega(BaCl_2) = \frac{m(BaCl_2)}{m(\text{р-ра})} = \frac{20\ \text{г}}{100\ \text{г}} = 0,2 \cdot$$

Ответ: $\omega(BaCl_2) = 0,2$, или 20%.

Типовая задача № 2.
Сахар массой 5 г растворили в воде массой 20 г. Какова массовая доля (%) сахара в растворе?

Дано:
m(сахара) = 5 г;
$m(H_2O)$ = 20 г.

Найти:
ω% (сахара).

Решение:

1. Определим общую массу полученного раствора:

m(р-ра) = m(воды) + m(сахара);

m(р-ра) = 20 г + 5 г = 25 г.

2. Вычислим массовую долю (%) сахара в растворе:

$$\omega\%(\text{сахара}) = \frac{m(\text{сахара})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%;$$

$$\omega\%(\text{сахара}) = \frac{5\ \text{г} \cdot 100\%}{25\ \text{г}} = 20\%.$$

Ответ: ω %(сахара) = 20%.

Типовая задача № 3.
Какие массы нитрата калия и воды необходимо взять для приготовления 2 кг раствора с массовой долей KNO_3, равной 0,05?

Дано:
m(р-ра) = 2 кг = 2000 г;
$\omega(KNO_3) = 0{,}05$.

Найти:
$m(KNO_3)$;
$m(H_2O)$

Решение:

1. Определим массу нитрата калия:

$$\omega(KNO_3) = \frac{m(KNO_3)}{m(\text{р-ра})};$$

$$m(KNO_3) = \omega(KNO_3) \cdot m(\text{р-ра});$$

$$m(KNO_3) = 0{,}05 \cdot 2000 \text{ г} = 100 \text{ г}$$

2. Определим массу воды:

$$m(\text{р-ра}) = m(H_2O) + m(KNO_3);$$

$$m(H_2O) = m(\text{р-ра}) - m(KNO_3);$$

$$m(H_2O) = 2000 \text{ г} - 100 \text{ г} = 1900 \text{ г}$$

Ответ: $m(KNO_3) = 100$ г; $m(H_2O) = 1900$ г.

Типовая задача № 4.
Какие массы кристаллогидрата сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и воды надо взять, чтобы получить раствор массой 71 г с массовой долей Na_2SO_4 20%?

Дано:
m(р-ра) = 71 г;
$\omega\%(Na_2SO_4) = 20\%$.

Найти:
$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$,
$m(H_2O)$.

Решение:

1. Вычислим массу Na_2SO_4, необходимую для приготовления 71 г раствора:

$$\omega\%(Na_2SO_4) = \frac{m(Na_2SO_4)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%;$$

$$m(Na_2SO_4) = \frac{m(\text{р-ра}) \cdot \omega}{100\%};$$

$$m(Na_2SO_4) = \frac{71 \text{ г} \cdot 20\%}{100\%} = 14{,}2 \text{ г}$$

2. Вычислим массу кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, необходимого для приготовления раствора:

$M(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 322$ г/моль;

$M(Na_2SO_4) = 142$ г/моль;

322 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ содержит 142 г Na_2SO_4;

m г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ содержит 14,2 г Na_2SO_4;

$$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = \frac{322 \text{ г} \cdot 14{,}2 \text{ г}}{100 \text{ г}} = 32{,}2 \text{ г}$$

3. Вычислим массу воды:

$$m(\text{р-ра}) = m(H_2O) + m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O);$$

$$m(H_2O) = m(\text{р-ра}) - m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O);$$

$$m(H_2O) = 71\ \text{г} - 32{,}2\ \text{г} = 38{,}8\ \text{г}$$

Ответ: Для приготовления 71 г раствора, где $\omega\%(Na_2SO_4) = 20\%$, надо взять 32,2 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и 38,8 г H_2O.

Типовая задача № 5.

При выпаривании 500 г 10%-го раствора сульфата лития получили раствор массой 200 г. Какова процентная концентрация полученного раствора?

Дано:
$m_1(\text{р-ра}) = 500$ г;
$\omega_1\%(Li_2SO_4) = 10\%$;
$m_2(\text{р-ра}) = 200$ г

Найти:
$\omega_2\%(Li_2SO_4)$

Решение:

1. Определим массу Li_2SO_4 в исходном растворе:

$$\omega_1\%(Li_2SO_4) = \frac{m(Li_2SO_4)}{m_1(\text{р-ра})} \cdot 100\%;$$

$$m(Li_2SO_4) = \frac{\omega_1\%(Li_2SO_4) \cdot m_1(\text{р-ра})}{100\%};$$

$$m(Li_2SO_4) = \frac{10\% \cdot 500\ \text{г}}{100\%} = 50\ \text{г}$$

2. Определим процентную концентрацию полученного раствора (масса Li_2SO_4 в растворе не изменилась):

$$m_2(Li_2SO_4) = \frac{m(Li_2SO_4)}{m_2(\text{р-ра})} \cdot 100\% = \frac{50\ \text{г} \cdot 100\%}{200\ \text{г}} = 25\%$$

Ответ: $\omega_2\%(Li_2SO_4) = 25\%$.

Типовая задача № 6.

К 250 г 10%-ного раствора глюкозы прилили 150 мл воды. Какова массовая доля (%) глюкозы в полученном после разбавления растворе?

Дано:
$m_1(\text{р-ра}) = 250$ г;
$\omega\%$ (глюкозы) = 10%;
$V(H_2O) = 150$ мл.

Найти:
$\omega_2\%$(глюкозы)

Решение:

1. Определим массу глюкозы в исходном растворе:

$$\omega_1\% = \frac{m(\text{глюкозы})}{m_1(\text{р-ра})} \cdot 100\%$$

$$m(\text{глюкозы}) = \frac{m_1(\text{р-ра}) \cdot \omega_1}{100\%} = 250\ \text{г} \cdot 0{,}1 = 25\ \text{г}$$

2.Масса глюкозы при разбавлении раствора не изменяется. Определим массу раствора, полученного после разбавления:

$$m_2(\text{р-ра}) = m_1(\text{р-ра}) + m(H_2O);$$

$$m(H_2O) = V \cdot \rho = 150 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 150 \text{ г};$$

$$m_2(\text{р-ра}) = 250 \text{ г} + 150 \text{ г} = 400 \text{ г}$$

3. Определим $\omega_2\%$(глюкозы):

$$\omega_2\%(\text{глюкозы}) = \frac{m(\text{глюкозы})}{m_2(\text{р-ра})} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{25 \text{ г}}{400 \text{ г}} \cdot 100\% = 6,25\%$$

Ответ: $\omega_2\%$(глюкозы) = 6,25%.

Типовая задача № 7.

В 200 г воды растворили 67,2 л газообразного хлороводорода HCl (н. у.). Определить массовую долю хлороводорода в полученном растворе.

Дано:	Решение:
$m(H_2O)$ = 200 г V(HCl) = 67,2 л	1. Определим количество вещества HCl:
Найти:	$n = V/V_м$;
ω%(HCl)	n(HCl) = 67,2 л/ 22,4 л/моль = 3 моль
	2. Определим массу HCl:

m(HCl) = M(HCl) · n(HCl) = 36,5 г/моль · 3 моль = 109,5 г

3. Определим массу раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(H_2O) + m(\text{HCl}) = 200 \text{ г} + 109,5 \text{ г} = 309,5 \text{ г}$$

4. Определим массовую долю HCl в растворе:

$$\omega(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{m(\text{р-ра})} = \frac{109,5 \text{ г} \cdot 100\%}{309,5 \text{ г}} = 35,38\%$$

Ответ: ω%(HCl) = 35,38%.

Типовая задача № 8.

Раствор объемом 500 мл содержит NaOH массой 5 г. Определить молярную концентрацию этого раствора.

Дано:	Решение:
V(р-ра) = 500 мл = 0,5 л; m(NaOH) = 5 г	1. Вычислим число моль (n) в 5 г NaOH:
Найти:	$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}$;
C(NaOH)	M(NaOH) = 40 г/моль;

$$n(\text{NaOH}) = \frac{5\ \text{г}}{40\ \text{г/моль}} = 0{,}125\ \text{моль}$$

2. Определим молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{n}{V};\quad C = \frac{0{,}125\ \text{моль}}{0{,}5\ \text{л}} = 0{,}25\ \text{моль/л}$$

Ответ: Молярная концентрация раствора гидроксида натрия равна 0,25 моль/л.

Типовая задача № 9.

Вычислить массу хлорида натрия NaCl, содержащегося в растворе объемом 200 мл, если его молярная концентрация 2 моль/л.

Дано:	Решение:
V(р-ра) = 200 мл = 0,2 л; C(NaCl) = 2 моль/л	Вычислим число моль NaCl, которое содержится в растворе объемом 0,2 л:
Найти: m(NaCl)	$C = \frac{n}{V}$; $\quad n = C \cdot V$; n = 2 моль/л · 0,2 л = 0,4 моль

2.Вычислим массу NaCl:

m(NaCl) = M(NaCl) · n; $\quad$ M(NaCl) = 58,5 г/моль;

m(NaCl) = 0,4 моль · 58,5 г/моль = 23,4 г

Ответ: m(NaCl) = 23,4 г.

Типовая задача № 10.

Вычислить молярную концентрацию раствора серной кислоты, если массовая доля H_2SO_4 в этом растворе 12%. Плотность раствора 1,08 г/мл при 20°С.

Дано:	Решение:
ρ(р-ра) = 1,08 г/мл; ω(H_2SO_4) = 12% = 0,12.	1. Чтобы перейти от массовой доли (%) растворенного вещества к молярной концентрации, надо рассчитать, какую массу имеют 1000 мл раствора:
Найти: C(H_3SO_4)	

$m = V \cdot \rho$; $\quad m$(р-ра) = 1000 мл · 1,08 г/мл = 1080 г.

2. Вычислим массу серной кислоты в этом растворе:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m(\text{р-ра})};$$

$m(H_2SO_4) = m$(р-ра) · ω(H_2SO_4) = 1080 г · 0,12 = 129,6 г

3. Сколько молей содержится в 129,6 г H_2SO_4?

$$n = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)}; \qquad M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$n = \frac{129{,}6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 1{,}32 \text{ моль};$$

$$C(H_2SO_4) = \frac{n}{V} = \frac{1{,}32 \text{ моль}}{1 \text{ л}};$$

$$C(H_2SO_4) = 1{,}32 \text{ моль/л}$$

Ответ: Молярная концентрация раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 12% равна 1,32 моль/л.

Типовая задача № 11.

Молярность раствора гидроксида калия КОН равна 3,8 моль/л, его плотность 1,17 г/мл. Вычислить массовую долю (%) КОН в этом растворе.

Дано:
C(KOH) = 3,8 моль/л;
ρ(р-ра) = 1,17 г/мл

Найти: ω%(KOH)

Решение:

1. Определим количество вещества КОН в 1 л раствора:

$$C = \frac{n}{V}; \qquad n = C \cdot V$$

$$n = 3{,}8 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 3{,}8 \text{ моль}$$

2. Определим массу КОН в 1 л раствора:

$$n = \frac{m}{M}; \qquad m(KOH) = n \cdot M; \qquad M(KOH) = 56 \text{ г/моль}$$

$$m(KOH) = 3{,}8 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 212{,}8 \text{ г}$$

3. Определим массу 1 л (1000 мл) раствора:

$$m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1{,}17 \text{ г/мл} = 1170 \text{ г}$$

4. Определим массовую долю (%) едкого кали в растворе:

$$\omega\%(KOH) = \frac{m(KOH)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%;$$

$$\omega\%(KOH) = \frac{212{,}8 \text{ г} \cdot 100\%}{1170 \text{ г}} \approx 18\%$$

Ответ: Массовая доля (%) КОН в растворе, молярность которого 3,8 моль/л, равна 18%.

Вопросы для контроля

1. Что такое разбавленный раствор; концентрированный раствор?
2. Что называется массовой долей растворенного вещества?
3. По каким формулам можно рассчитать массовую долю растворенного вещества; массу раствора?

4. Что показывает молярная концентрация раствора?
5. По какой формуле можно рассчитать молярную концетрацию раствора?

Задачи для самостоятельной работы

1. Какие массы йода и спирта необходимы для приготовления 300 г раствора с массовой долей йода 5%?
2. Сахар массой 1 кг растворили в воде объемом 5 л. Найти массовую долю (%) сахара в этом растворе.
3. Найти молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты (ρ = 1,19 г/мл) с массовой долей HCl 36%.
4. Какую массу серной кислоты надо взять для приготовления раствора объемом 2,5 л, если $C(H_2SO_4)$ = 0,1 моль/л?
5. К 120 г раствора фруктозы с массовой долей 14% прилили 180 мл воды. Какова массовая доля (%) фруктозы в полученном растворе?
6. В 200 мл воды растворили 50 л хлороводорода HCl (н. у.). Какова массовая доля (%) HCl в этом растворе?
7. Сколько молекул растворенного вещества содержат 10 мл раствора, молярная концентрация которого 0,01 моль/л?
8. Какую массу кристаллической соды $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ надо взять, чтобы приготовить 500 г раствора с массовой долей Na_2CO_3 20%?
9. Вычислить массу железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, который содержится в растворе объемом 2 л, если $C(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ = = 1 моль/л.
10. Какая масса хлорида железа (III) содержится в 20 мл раствора с массовой долей $FeCl_3$ 40%? Плотность раствора 1,13 г/мл. Какова молярная концентрация этого раствора?
11. Насыщенный при 40°С раствор массой 200 г содержит сульфат калия массой 26 г. Вычислить массовую долю (%) и растворимость K_2SO_4.
12. Какие массы воды и нитрата аммония NH_4NO_3 необходимо взять для приготовления 3 л раствора с массовой долей NH_4NO_3 8%? Плотность раствора 1,06 г/мл.
13. Какая масса хлорида меди (II) $CuCl_2$ содержится в растворе объемом 15 л, если его молярная концентрация 0,3 моль/л?
14. Вычислить молярную концентрацию раствора, содержащего в 200 мл 12,6 г азотной кислоты.
15. Определить массовую долю (%) нитрита железа (II) $Fe(NO_2)_2$, если 4 кг 15%-го раствора выпарили до 1 кг.
16. Плотность раствора уксусной кислоты CH_3COOH 1,02 г/мл, ее массовая доля 16%. Найти молярную концентрацию этого раствора.

17. Молярность раствора серной кислоты равна 4,5 моль/л, его плотность 1,26 г/мл. Определить процентную концентрацию раствора.
18. Определить массовую долю (%) хлорида меди (II) $CuCl_2$ в растворе, если на 2 моля соли приходится 15 молей воды.
19. К 40 г раствора фосфата натрия Na_3PO_4 с массовой долей 8% прилили 20 г раствора с массовой долей Na_3PO_4 5%. Какова массовая доля (%) Na_3PO_4 в полученном растворе?
20. К 300 мл 20% раствора серной кислоты (ρ = 1,14 г/мл) прилили 250 мл воды. Определить процентную и молярную концентрации полученного раствора.

Тест № 6
по теме: «Растворы. Количественный состав растворов»

(Число правильных ответов — 9)

Вариант I

1. Какие из следующих веществ являются кристаллогидратами?
   Ⓐ K_2SO_3 Ⓑ $Sn(NO_3)_2 \cdot 20H_2O$
   Ⓑ RbOH Ⓖ $BaS \cdot 6H_2O$
2. Какие из следующих веществ хорошо растворимы в воде?
   Ⓐ $AlPO_4$ Ⓑ NaOH
   Ⓑ $AgNO_3$ Ⓖ CuS
3. Какие из следующих веществ практически не растворимы в воде?
   Ⓐ HNO_3 Ⓑ $Cu(OH)_2$
   Ⓑ $Zn(NO_3)_2$ Ⓖ HgS
4. По какой формуле можно рассчитать массовую долю растворенного вещества?
   Ⓐ $m = V \cdot \rho$ Ⓑ $C = \frac{n}{V}$
   Ⓑ $m(\text{в-ва}) = m(\text{р-ра}) - m(H_2O)$
   Ⓖ $\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})}$

5. Сколько граммов растворенного вещества содержится в 50 г раствора с массовой долей ω%(в-ва) =10%?

Ⓐ 10 г Ⓑ 20 г Ⓑ 5 г Ⓖ 40 г

6. Сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л децимолярного раствора?

Ⓐ 0,2 моль Ⓑ 1 моль Ⓑ 0,1 моль Ⓖ 0,01 моль

Вариант II

1. По какой формуле можно рассчитать молярную концентрацию раствора?

Ⓐ $\omega = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})}$ Ⓑ $C = \frac{n}{V}$

Ⓑ $m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho$

Ⓖ $m(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва}) + m(H_2O)$

2. Какие из следующих веществ практически не растворимы в воде?

Ⓐ H_2SiO_3 Ⓑ $Ba(OH)_2$

Ⓑ ZnS Ⓖ $NaCl$

3. Какие из следующих веществ хорошо растворимы в воде?

Ⓐ $AgCl$ Ⓑ $Ba(NO_3)_2$

Ⓑ $FeSO_4$ Ⓖ $Pb(OH)_2$

4. Какие из следующих веществ являются кристаллогидратами?

Ⓐ $MgSiO_3$ Ⓑ $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Ⓑ Na_2CO_3 Ⓖ $NiCl_2 \cdot H_2O$

5. Сколько молей растворенного вещества содержат 2 л одномолярного раствора?

Ⓐ 0,1 моль Ⓑ 0,2 моль

Ⓑ 2,0 моль Ⓖ 0,01 моль

6. Сколько граммов растворенного вещества содержится в 150 г раствора с массовой долей ω%(в-ва) = 5%?

Ⓐ 15 г Ⓑ 7,5 г

Ⓑ 10 г Ⓖ 5,0 г

§ 5.3. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации

По способности проводить электрический ток в водном растворе или в расплаве вещества делятся на электролиты и неэлектролиты.

Электролитами называются вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся *соли, кислоты, основания.* В этих веществах имеются ионные или ковалентные сильно полярные химические связи.

Неэлектролитами называются вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, *кислород, водород, многие органические вещества (сахар, эфир, бензол и др.).* В молекулах этих веществ существуют ковалентные неполярные или малополярные связи.

Для объяснения электропроводности растворов и расплавов солей, кислот и оснований шведский ученый С. Аррениус создал **теорию электролитической диссоциации** (1887 г.):

1. Электролиты при растворении в воде или плавлении распадаются на ионы.

● **Процесс распада электролитов на ионы в водном растворе или расплаве называется электролити́ческой диссоциа́цией, или иониза́цией.**

Ионы — это атомы или группы атомов, имеющие положительный или отрицательный заряд.

Ионы ↗ простые (Na^+, Mg^{2+}, S^{2-}, Cl^- и др.);
Ионы ↘ сложные (NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.).

Например, хлорид натрия NaCl в водном растворе или в расплаве распадается на ионы натрия и хлорид-ионы:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

2. В растворе или расплаве электролитов ионы движутся хаотически. При пропускании через раствор или расплав электрического тока положительно заряжен-

ные ионы движутся к отрицательно заряженному электроду (катоду), а отрицательно заряженные ионы движутся к положительно заряженному электроду (аноду). Поэтому положительные ионы называются **катио́нами,** отрицательные ионы — **анио́нами.**

К катионам относятся: ион водорода H^+, ион аммония NH_4^+, ионы металлов Na^+, K^+, Fe^{2+}, Al^{3+}, катионы основных солей $CuOH^+$, $Al(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$ и т. д.

К анионам относятся: гидроксид-ион OH^-, ионы кислотных остатков Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, анионы кислых солей HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и т. д.

В растворе любого электролита **общая сумма зарядов катионов равна общей сумме зарядов анионов** и противоположна по знаку (так как растворы электролитов электронейтральны).

Механизм электролитической диссоциации. Гидратация ионов

Причины и механизм диссоциации электролитов объясняются химической теорией растворов Д.И. Менделеева и природой химической связи. Как известно, электролитами являются вещества с ионной или ковалентной сильно полярной связями. Растворители, в которых происходит диссоциация, состоят из полярных молекул. Например, **вода — полярный растворитель.** Диссоциация электролитов с ионной и полярной связями протекает различно. Рассмотрим механизм диссоциации электролитов в водных растворах.

I. Механизм диссоциации электролитов с ионной связью

При растворении в воде ионных соединений, например, хлорида натрия NaCl, 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^+.

В результате этого взаимодействия между молекулами растворителя и ионами электролита 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** (рис. 21).

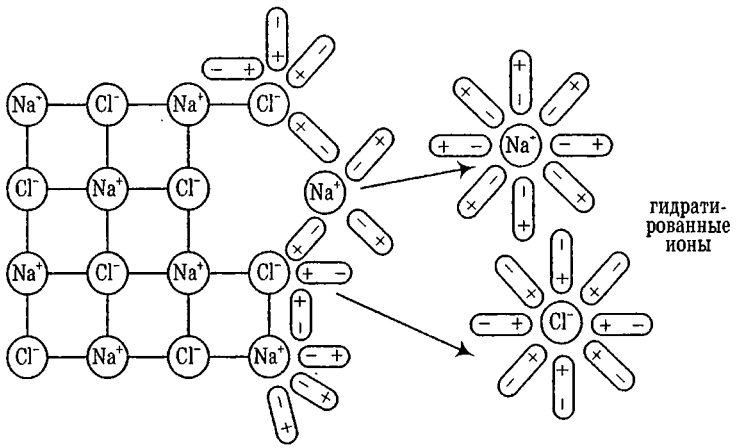


Рис. 21. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

Диссоциация ионных соединений в водном растворе протекает **полностью**. Так диссоциируют соли и щелочи: KCl, $LiNO_3$, $Ba(OH)_2$ и др.

II. Механизм диссоциации электролитов, которые состоят из полярных молекул

При растворении в воде веществ с полярной ковалентной связью происходит взаимодействие дипольных молекул электролита с дипольными молекулами воды. Например, при растворении в воде хлороводорода происходит взаимодействие молекул HCl с молекулами H_2O. Под влиянием этого взаимодействия изменяется характер связи в молекуле HCl: сначала связь становится более полярной, а затем переходит в ионную связь. Результатом процесса является диссоциация электролита и образование в растворе гидратированных ионов (рис. 22).

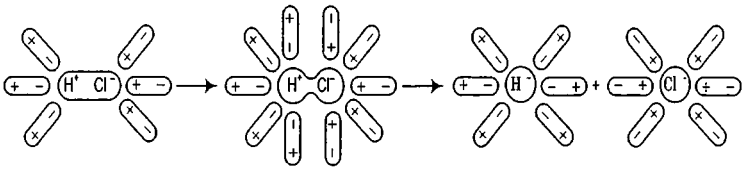
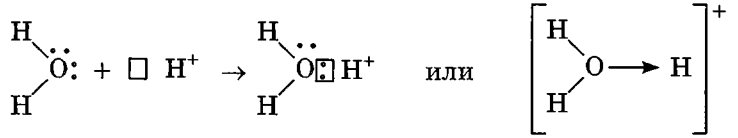


Рис. 22. Схема диссоциации электролита с полярной связью в водном растворе

Диссоциация электролитов с полярной связью может быть полной или частичной. Это зависит от полярности связей в молекулах электролитов.

Таким образом, **главной причиной диссоциации** в водных растворах является **гидратация ионов.** В растворах электролитов все ионы находятся в гидратированном состоянии. Например, ионы водорода соединяются с молекулой воды и образуют **ионы гидроксония H_3O^+** по донорно-акцепторному механизму:

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$



Для простоты в химических уравнениях ионы изображают без молекул воды: H^+, Ag^+, Mg^{2+}, F^-, SO_3^{2-}, NO_3^- и т. д.

СВОЙСТВА ИОНОВ. Ионы по физическим, химическим и физиологическим свойствам отличаются от нейтральных атомов, из которых они образовались. Например, ионы натрия Na^+ и хлорид-ионы Cl^- не взаимодействуют с водой, не имеют цвета, запаха, неядовиты.

Атомы натрия Na^0 энергично взаимодействуют с водой. Вещество хлор Cl_2^0 в свободном состоянии — газ желто-зеленого цвета, ядовит, сильный окислитель.

Различные свойства атомов и ионов одного и того же элемента объясняются разным электронным строением этих частиц. Химические свойства свободных атомов металлов определяются валентными электронами, которые атомы металлов легко отдают и переходят в положительно заряженные ионы. Атомы неметаллов легко присоединяют электроны и переходят в отрицательно

заряженные ионы. Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы.

Ионы имеют различную окраску. Гидратированные и негидратированные ионы *s*- и *p*-элементов обычно бесцветны. Так, бесцветны ионы H^+, Na^+, K^+, Ba^{2+}, Al^{3+} и др. Ионы некоторых *d*-элементов имеют окраску. Окраска гидратированных и негидратированных ионов одного и того же *d*-элемента может быть различной. Например, негидратированные ионы Cu^{2+} — бесцветные, а гидратированные ионы меди $Cu^{2+} \cdot 4H_2O$ — синего цвета.

Степень диссоциации

В водных растворах некоторые электролиты полностью распадаются на ионы. Другие электролиты распадаются на ионы частично, часть их молекул остается в растворе в недиссоциированном виде.

● **Число, показывающее, какая часть молекул распалась на ионы, называется степенью электролитической диссоциации (степенью ионизации).**

Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению числа молекул, которые распались на ионы, к общему числу молекул в растворе:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%,$$

где n — число молекул, распавшихся на ионы; N — общее число растворенных молекул.

Например, степень диссоциации (α) уксусной кислоты CH_3COOH в 0,1 М растворе равна 1,36%. Это означает, что из 10000 молекул CH_3COOH 136 молекул распадаются на ионы по уравнению:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

Степень диссоциации зависит от природы растворителя и природы растворяемого вещества, концентрации раствора, температуры и других факторов.

Различные вещества диссоциируют в разной степени. Например, α муравьиной кислоты HCOOH при одинаковых условиях больше α уксусной кислоты CH_3COOH.

При уменьшении концентрации электролита, т. е. при разбавлении раствора, степень диссоциации увели-

чивается, так как увеличиваются расстояния между ионами в растворе и уменьшается возможность соединения их в молекулы.

При повышении температуры степень диссоциации, как правило, увеличивается.

В зависимости от степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты — это такие электролиты, которые в водных растворах полностью диссоциируют на ионы, т. е. их степень диссоциации равна 1 (100%). К сильным электролитам относятся: 1) *соли;* 2) *сильные кислоты* ($HClO_4$, $HClO_3$, HNO_3, H_2SO_4, HCl, HBr, HI и др.); 3) *щелочи* (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$).

Процесс диссоциации сильных электролитов является **необратимым**, например:

$$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

Сильные электролиты в водных растворах находятся **только в виде ионов.**

Слабые электролиты — это такие электролиты, которые в водных растворах не полностью диссоциируют на ионы, т. е. их степень диссоциации меньше 1 (100%). К слабым электролитам относятся: 1) *слабые кислоты* ($HClO_2$, HClO, HNO_2, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2SiO_3, H_3PO_4, H_3PO_3, H_3BO_3, CH_3COOH, H_2S, HCN, HF и др.); 2) *слабые нерастворимые в воде основания* ($Fe(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cu(OH)_7$ и др.); 3) *гидроксид аммония* (NH_4OH); 4) *вода* (H_2O).

Диссоциация слабых электролитов — процесс **обратимый.** Это значит, что одновременно идут два противоположных процесса: распад молекул на ионы (ионизация, диссоциация) и соединение ионов в молекулы (ассоциация). Поэтому в уравнениях диссоциации слабых электролитов используется знак обратимости; например:

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Константа диссоциации (ионизации)

Для характеристики слабых электролитов применяют константу диссоциации ($К_д$). Вследствие того, что слабые электролиты диссоциируют на ионы не полностью, в их растворах устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Для слабого электролита общей формулы A_nB_m уравнение диссоциации имеет вид:

$$A_nB_m \rightleftarrows nA^{m+} + mB^{n-}.$$

Применяя закон действующих масс, запишем выражение константы равновесия:

$$К_р = \frac{\left[A^{m+}\right]^n \cdot \left[B^{n-}\right]^m}{\left[A_nB_m\right]},$$

где $[A^{m+}]$, $[B^{n-}]$ — равновесные концентрации ионов A^{m+} и B^{n-}, $[A_nB_m]$ — равновесная концентрация недиссоциированных молекул A_nB_m.

Константу равновесия в этом случае называют **константой диссоциации ($К_д$)**, или **константой ионизации**.

Константа ионизации характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше константа диссоциации, тем легче электролит распадается на ионы, тем больше ионов в его растворе, тем сильнее электролит. Например:

$$К_д(CH_3COOH) = \frac{\left[CH_3COO^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[CH_3COOH\right]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5};$$

$$К_д(HCN) = \frac{\left[H^+\right] \cdot \left[CN^-\right]}{\left[HCN\right]} = 8 \cdot 10^{-10}.$$

Следовательно, уксусная кислота CH_3COOH более сильный электролит, чем циановодородная кислота HCN ($К_д(CH_3COOH) > К_д(HCN)$).

Для слабого электролита константа диссоциации — постоянная величина при данной температуре, которая не зависит от концентрации раствора. Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов приведены в табл. 22.

Таблица 22

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах (25°С)

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	Угольная 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	$5{,}7 \cdot 10^{-10}$
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	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$

Значение электролитов для живых организмов

Электролиты являются составной частью жидкостей и плотных тканей живых организмов. Ионы натрия Na^+, калия K^+, кальция Ca^{2+}, магния Mg^{2+}, водорода H^+, анионы OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- имеют большое значение для физиологических и биохимических процессов Концентрации различных ионов в организме человека различны.

Концентрации ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- очень малы, но они играют большую роль в жизненных процессах. Ионы водорода H^+ способствуют нормальному функционированию ферментов, обмену веществ, перевариванию пищи и т. д. Концентрации ионов натрия Na^+ и хлорид-ионов Cl^- в организме человека весьма значительны. Эти ионы человек получает ежедневно, используя в пищу поваренную соль NaCl. В медицине применяется 0,85%-й раствор хлорида натрия в качестве физиологического раствора при большой потере жидкости организмом.

Вопросы для контроля

1. Какие вещества называются электролитами, а какие — неэлектролитами?
2. Какие вещества относятся к электролитам и неэлектролитам? Приведите примеры.
3. Что называется электролитической диссоциацией, или ионизацией?
4. Кто и когда предложил теорию электролитической диссоциации?
5. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.
6. Что такое ионы? Какие ионы называются катионами, а какие — анионами? Приведите примеры катионов и анионов.
7. Какая химическая связь существует в молекулах электролитов?
8. Как происходит диссоциация электролитов с ионной связью?
9. Как происходит диссоциация электролитов с полярной связью?
10. Какова главная причина электролитической диссоциации в водных растворах?
11. Чем объясняется различие в свойствах ионов и атомов одного и того же элемента?
12. Что называется степенью диссоциации? От чего она зависит?
13. Какие электролиты называются сильными, а какие — слабыми? Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
14. Что характеризует константа диссоциации?
15. Каково значение электролитов для физиологических и биохимических процессов в живых организмах?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Почему водный раствор серной кислоты проводит электрический ток, а безводная серная кислота не проводит? Ответ объясните.
2. Какие из следующих жидкостей проводят электрический ток: этиловый спирт, водный раствор глюкозы, водный раствор гидроксида натрия, раствор азота в воде, водный раствор сульфата натрия, расплав гидроксида калия? Ответ объясните.
3. В чем сходство и различие следующих частиц: а) K^0 и K^+, б) Br^0 и Br^-, в) S^0 и S^{2-}, г) SO_3 и SO_3^{2-}, д) NO_2 и NO_2^-? Как называются эти частицы?

4. Какие из следующих ионов являются катионами и какие анионами: Al^{3+}, Sr^{2+}, F^-, NO_3^-, Mn^{2+}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Rb^+?
5. Раствор фосфорной кислоты разбавили в 3 раза. Уменьшится или увеличится степень диссоциации кислоты?
6. Изобразите схему образования гидратированных ионов фторида калия при его растворении в воде.
7. Изобразите схему образования гидратированных ионов в водном растворе бромоводорода.
8. Напишите формулы электролитов, в водном растворе которых содержатся ионы: а) Fe^{3+} и SO_4^{2-}, б) Mn^{2+} и Cl^-, в) Na^+ и MnO_4^-, г) K^+ и CrO_4^{2-}, д) Fe^{2+} и NO_3^-, е) Ba^{2+} и OH^-, ж) Na^+ и CO_3^{2-}, з) Ca^{2+} и NO_3^-.

§ 5.4. Диссоциация кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей в водных растворах

● **Кислоты — это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид катионов — катионы водорода H^+.**

Составим уравнение электролитической диссоциации сильных кислот: а) одноосновной азотной кислоты HNO_3 и б) двухосновной серной кислоты H_2SO_4:

а) $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$;
б) $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Слабые многоосновные кислоты (H_2SO_3, H_2CO_3, H_2S, H_3PO_4 и др.) *диссоциируют ступенчато.*

Число ступеней диссоциации зависит от основности слабой кислоты $H_x(Ac)$, где x — основность кислоты.

Пример: Составим уравнения электролитической диссоциации слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3.

Первая ступень диссоциации (отщепление одного иона водорода H^+):

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Константа диссоциации по первой ступени

$$K'_д = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$$

Вторая ступень диссоциации (отщепление иона водорода H^+ от сложного иона HCO_3^-):

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-};$$

$$K''_д = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}7 \cdot 10^{-11};$$

$$K'_д > K''_д$$

Растворы кислот имеют некоторые **общие свойства,** которые, согласно теории электролитической диссоциации, объясняются присутствием в их растворах гидратированных ионов водорода H^+ **(H_3O^+).**

● **Основания — это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид анионов — гидроксид-ионы OH^-.**

Составим уравнение электролитической диссоциации однокислотного основания — гидроксида калия KOH:

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

Сильное двухкислотное основание $Ca(OH)_2$ диссоциирует так:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Слабые многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации определяется кислотностью слабого основания $Me(OH)_y$, где y — кислотность основания.

Составим уравнения электролитической диссоциации слабого двухкислотного основания — гидроксида железа (II) $Fe(OH)_2$.

Первая ступень диссоциации (отщепляется один гидроксид-ион OH^-):

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeOH^+ + OH^-;$$

$$K'_д = \frac{[FeOH^+] \cdot [OH^-]}{[Fe(OH)_2]}$$

Вторая ступень диссоциации (отщепляется гидроксид-ион OH^- от сложного катиона $FeOH^+$):

$$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-;$$

$$K''_д = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]}{[FeOH^+]}$$

Основания имеют некоторые **общие свойства.** Общие свойства оснований обусловлены присутствием гидроксид-ионов OH^-.

Каждая ступень диссоциации слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований характеризуется определенной константой диссоциации: K_1, K_2, K_3 (см. табл. 22), причем $K_1 > K_2 > K_3$. Это объясняется тем, что энергия, которая необходима для отрыва иона H^+ или OH^- от нейтральной молекулы кислоты или основания, минимальна. При диссоциации по следующей ступени энергия увеличивается, потому что отрыв ионов происходит от противоположно заряженных частиц.

Амфотерные гидроксиды могут реагировать и с кислотами, и с основаниями. Теория электролитической диссоциации объясняет двойственные свойства амфотерных гидроксидов.

● **Амфотерные гидроксиды — это слабые электролиты, которые при диссоциации образуют одновременно катионы водорода H^+ и гидроксид-анионы OH^-, т. е. диссоциируют по типу кислоты и по типу основания.**

К амфотерным гидроксидам относятся $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др.

В амфотерных гидроксидах имеются связи между атомами металла и кислорода и между атомами кислорода и водорода (Me—O—H). Связи Me—O и O—H сравнимы по своей прочности. Поэтому может происходить как разрыв связей Me—O с образованием гидроксид-ионов OH^- (диссоциация по типу основания), так и разрыв связей O—H с образованием ионов H^+ (диссоциация по типу кислоты).

Составим уравнение электролитической диссоциации гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ без учета ее ступенчатого характера:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{(в растворе)}\\ \uparrow\downarrow\\ Zn(OH)_2\\ \text{(осадок)}}}{H_2ZnO_2 \equiv Zn(OH)_2} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

По типу кислоты — По типу основания

● **Нормальные соли — сильные электролиты, образующие при диссоциации катионы металла и анионы кислотного остатка.**

Составим уравнения электролитической диссоциации нормальных солей: а) карбоната калия K_2CO_3, б) сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$:

$$\text{а) } K_2CO_3 \rightarrow 2K^+ + CO_3^{2-};$$

$$\text{б) } Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

● **Кислые соли — сильные электролиты, диссоциирующие на катион металла и сложный анион, в состав которого входят атомы водорода и кислотный остаток.**

Составим уравнения электролитической диссоциации кислой соли гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^- \ (\alpha = 1)$$

Сложный анион HCO_3^- (гидрокарбонат-ион) частично диссоциирует по уравнению:

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \ (\alpha \ll 1)$$

● **Основные соли — электролиты, которые при диссоциации образуют анионы кислотного остатка и сложные катионы, состоящие из атомов металла и гидроксогрупп OH^-**

Составим уравнение электролитической диссоциации основной соли $Fe(OH)_2Cl$ — дигидроксохлорида железа (III):

$$Fe(OH)_2Cl \rightarrow Fe(OH)_2^+ + Cl^- \ (\alpha = 1)$$

Сложный катион $Fe(OH)_2^+$ частично диссоциирует по уравнениям:

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows FeOH^{2+} + OH^-;$$

$$FeOH^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-$$

Для обеих ступеней диссоциации $Fe(OH)_2^+$ $\alpha \ll 1$.

Вопросы для контроля

1. Что такое кислоты с точки зрения теории электролитической диссоциации?
2. Почему кислоты имеют общие свойства?
3. Что такое основания с точки зрения теории электролитической диссоциации?
4. Почему основания имеют общие свойства?

5. Что такое амфотерные гидроксиды с точки зрения теории электролитической диссоциации?
6. Чем объясняется диссоциация амфотерных гидроксидов одновременно по типу оснований и по типу кислот?
7. Какие амфотерные гидроксиды вы знаете?
8. Что такое нормальные соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
9. Что такое кислые соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?
10. Что такое основные соли с точки зрения теории электролитической диссоциации?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих электролитов: $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $NiSO_4$, $CaCl_2$, HBr, H_2SiO_3, $KHCO_3$, $PbOHNO_3$, $Be(OH)_2$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4. Какие из этих электролитов образуют катионы водорода?
2. Даны электролиты: $(FeOH)_2SO_4$, $Al(OH)_2Cl$, Na_3PO_4, Li_2S, KCN, $Ni(NO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, H_2SO_3, $Co(OH)_2$. Составьте уравнения электролитической диссоциации этих веществ. Какие из этих электролитов образуют в растворе гидроксид-ионы?
3. Заполните таблицу.

Элементы	Высший оксид	Гидрат оксида	Уравнения диссоциации (по ступеням)	Константа диссоциации
$_{12}Mg$				
$_{14}Si$				

4. Даны электролиты: $Zn(H_2PO_4)_2$, $Mn(OH)_2$, $HMnO_4$, CH_3COOH, $Fe(HSO_4)_3$, $FeOHCl$, $Ni(NO_2)_3$, H_2MnO_4, $(MgOH)_2SO_3$. Какие из них образуют ионы водорода? Докажите это уравнениями диссоциации.
5. Какие из следующих электролитов образуют одновременно ионы водорода и гидроксид-ионы: $LiOH$, $CoOHCl_2$, $Cr(OH)_3$, $(ZnOH)_3PO_4$, $Sn(OH)_2$, $Cu(HSO_3)_2$, $Pb(OH)_2$? Докажите это, написав уравнения электролитической диссоциации.
6. Заполните таблицу:

Оксид	Гидрат оксида	Уравнения диссоциации (по ступеням)	Константа диссоциации
P_2O_5			
FeO			

7. Составьте формулы электролитов, состоящих из катионов: Na^+, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, $NiOH^+$, $FeOH^{2+}$ и анионов: S^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-, HS^-, Cl^-, NO_2^-. Назовите эти электролиты.

8. Напишите выражения констант диссоциации следующих электролитов: $HClO_2$, H_2S, $HAlO_2$, H_2SO_3, NH_4OH, $Co(OH)_2$.
9. По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: HIO или HClO, H_2CO_3 или H_2S, HCOOH или HCN, HNO_2 или CH_3COOH (см. табл. 22).

§ 5.5. Диссоциация воды. Водородный показатель. Сре́ды водных растворов электролитов

Вода — слабый амфотерный электролит. Уравнение ионизации воды с учетом гидратации ионов водорода H^+ таково:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Без учета гидратации ионов H^+ уравнение диссоциации воды имеет вид:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Как видно из второго уравнения, концентрации ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- в воде одинаковы. При 25°C $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называется **ионным произведением воды** (K_{H_2O}):

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

K_{H_2O} — величина постоянная, и при температуре 25°C

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

В разбавленных водных растворах электролитов, как и в воде, произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- — величина постоянная при данной температуре. Ионное произведение воды дает возможность для любого водного раствора вычислить концентрацию гидроксид-ионов OH^-, если известна концентрация ионов водорода H^+, и наоборот.

Среду любого водного раствора можно охарактеризовать концентрацией ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^-.

В водных растворах различают **три типа сред: нейтральную, щелочную и кислую.**

1. **Нейтральная среда** — это среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

2. **Кислая среда** — это среда, в которой концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] > [OH^-], \qquad [H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

3. **Щелочная среда** — это среда, в которой концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов:

$$[H^+] < [OH^-], \qquad [H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Для характеристики сред растворов удобно использовать так называемый водородный показатель pH (пэ-аш).

● **Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:**

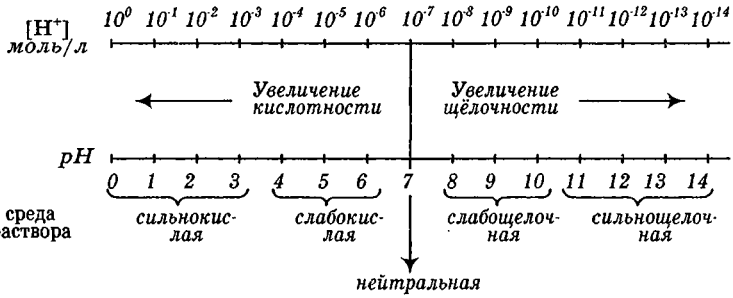
$$\mathbf{pH = -lg[H^+].}$$

Например, если $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, то pH = 3, среда раствора — кислая; если $[H^+] = 10^{-12}$ моль/л, то pH = 12, среда раствора — щелочная:

	Среда раствора		
	кислая	нейтральная	щелочная
Концентрация ионов H^+ (моль/л)	$[H^+] > 10^{-7}$	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$	$[H^+] < 10^{-7}$
Водородный показатель pH	pH < 7	pH = 7	pH > 7

Чем pH **меньше 7,** тем **больше кислотность раствора.** Чем pH **больше 7,** тем **больше щелочность раствора.**

Зависимость между концентрацией ионов H^+, величиной pH и средой раствора показана на следующей схеме:

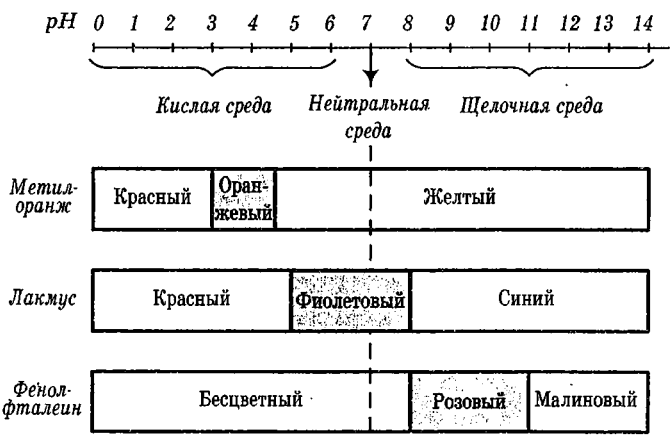


Существуют различные методы измерения pH. Качественно характер среды водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов.

● **Индикаторами называются вещества, которые обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды растворов, т. е. pH раствора.**

На практике применяют индикаторы **лакмус, метиловый оранжевый** (метилоранж) и **фенолфталеин.** Они изменяют свою окраску в малом интервале pH: лакмус — в интервале pH от 5,0 до 8,0; метилоранж — от 3,1 до 4,4 и фенолфталеин — от 8,2 до 10,0.

Изменение цвета индикаторов показано на схеме:



Заштрихованные области показывают интервал изменения окраски индикатора.

Кроме указанных выше индикаторов, применяют также универсальный индикатор, который можно использовать для приблизительного определения pH в широком интервале от 0 до 14.

Величина pH имеет большое значение в химических и биологических процессах, так как в зависимости от характера среды эти процессы могут протекать с разными скоростями и в разных направлениях.

Поэтому определение pH растворов очень важно в медицине, науке, технике, сельском хозяйстве. Изменение pH крови или желудочного сока является диагностическим тестом в медицине. Отклонения pH от нормальных величин даже на 0,01 единицы свидетельствуют о патологических процессах в организме. Постоянство концентраций ионов водорода H^+ является одной из важных констант внутренней среды живых организмов.

Так, при нормальной кислотности желудочный сок имеет pH 1,7; pH крови человека равен 7,4; слюны — 6,9. Каждый фермент функционирует при определенном значении pH: каталаза крови при pH 7,0; пепсин желудочного сока — при pH 1,5—2; и т. д.

Вопросы для контроля

1. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при 25°C?
2. Что называется ионным произведением воды?
3. Чему равно ионное произведение воды при 25°C?
4. Является ли ионное произведение воды постоянной величиной для всех разбавленных водных растворов?
5. Как можно охарактеризовать среду любого водного раствора?
6. Что называется водородным показателем? По какой формуле рассчитывается водородный показатель?
7. Какие типы сред водных растворов вы знаете?
8. Каковы концентрация ионов водорода и водородный показатель в кислой среде? В щелочной среде? В нейтральной среде?
9. С помощью каких веществ можно определить характер среды раствора?
10. Какие вещества называются индикаторами? Какие индикаторы вы знаете?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Вычислить концентрацию ионов водорода H^+ в водном растворе, если концентрация гидроксид-ионов OH^- равна 10^{-12} моль/л. Определите характер среды раствора.
2. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов OH^- в растворе, если концентрация ионов водорода H^+ равна 10^{-4} моль/л. Определите характер среды.
3. Вычислить pH водного раствора, в котором концентрация гидроксид-ионов равна 10^{-2} моль/л. Как изменится цвет метилоранжа в этом растворе?
4. Водородный показатель раствора равен 3. Вычислить концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в этом растворе. Как изменится цвет лакмуса при добавлении его в этот раствор?
5. Концентрация ионов водорода H^+ в растворе 10^{-14} моль/л. Определить концентрацию гидроксид-ионов, pH и характер среды раствора. Как изменится цвет метилоранжа в этом растворе?
6. Определить концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, характер его среды, если pH = 11. Как изменится цвет фенолфталеина в этом растворе?
7. Заполните следующую таблицу:

pH	2	13	7	9	6	11	4
[H+]							
[OH−]							
Характер среды							

§ 5.6. Реакции обмена в водных растворах электролитов. Ионные реакции и уравнения

Так как молекулы электролитов в растворах распадаются на ионы, то и реакции в растворах электролитов происходят между ионами.

● **Реакции, протекающие между ионами, называются ионными реакциями.**

С участием ионов могут протекать как обменные, так и окислительно-восстановительные реакции. Рассмотрим реакции ионного обмена, например, взаимодействие между растворами двух солей:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl \qquad (1)$$

Это уравнение является **молекулярным уравнением,** так как формулы всех веществ записаны в виде молекул.

Исходные вещества Na_2SO_4 и $BaCl_2$ являются сильными электролитами, т. е. в растворе находятся в виде ионов ($Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$; $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$). Сульфат бария — нерастворимая соль, которая выпадает в осадок, следовательно, ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} уходят из раствора. Хлорид натрия NaCl — растворимая соль, сильный электролит, в растворе находится в виде ионов ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). Таким образом, с учетом диссоциации сильных электролитов уравнение реакции можно записать так:

$$2Na^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2Cl^- = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^- \quad (2)$$

Такое уравнение называется **полным ионным уравнением.**

Ионы Na^+ и Cl^- имеются и в левой, и в правой частях уравнения, т. е. эти ионы в реакции участия не принимают, их можно исключить из уравнения:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow \quad (3)$$

Полученное уравнение называется **сокращенным ионным уравнением.** Оно показывает, что в ходе данной реакции происходит связывание ионов SO_4^{2-}, которые находились в растворе Na_2SO_4, и ионов Ba^{2+}, которые находились в растворе $BaCl_2$, и в результате образуется нерастворимая соль $BaSO_4$.

Сокращенное ионное уравнение (3) выражает сущность не только реакции (1). Напишем уравнения нескольких реакций:

$$\underset{\text{Сильные электролиты}}{H_2SO_4 + Ba(NO_3)_2} = BaSO_4\downarrow + \underset{\substack{\text{Сильный}\\ \text{электролит}}}{2HNO_3} \quad (4)$$

$$2H^+ + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + 2NO_3^- = BaSO_4\downarrow + 2H^+ + 2NO_3^-$$

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$$

$$\underset{\text{Сильные электролиты}}{Al_2(SO_4)_3 + 3BaCl_2} = 3BaSO_4\downarrow + \underset{\substack{\text{Сильный}\\ \text{электролит}}}{2AlCl_3} \quad (5)$$

$$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 6Cl^- = 3BaSO_4\downarrow + 2Al^{3+} + 6Cl^-$$

$$3SO_4^{2-} + 3Ba^{2+} = 3BaSO_4; \qquad SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$$

Как видим, сущность реакций (4) и (5), как и реакции (1), заключается в связывании ионов SO_4^{2-} и Ba^{2+} с образованием нерастворимой соли $BaSO_4$.

В ионных уравнениях формулы веществ записывают в виде ионов или в виде молекул.

В виде ионов записывают формулы:

— сильных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HI и др.);

— сильных оснований (щелочей — CsOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и др.);

— растворимых в воде солей (NaBr, KNO_3, $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ и др.).

В виде молекул записывают формулы:

— воды H_2O;

— слабых кислот (HNO_2, HCN, H_3PO_4, H_2SO_3, CH_3COOH и др.);

— слабых оснований (NH_4OH, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др.);

— малорастворимых солей (↓): AgCl, $BaSO_4$, $CaCO_3$, FeS и др.;

— амфотерных гидроксидов (↓): $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.

Бóльшая часть молекул слабых электролитов в растворе не диссоциирует на ионы.

В виде молекул также записывают:

— формулы газообразных веществ (CO_2, SO_2, H_2, H_2S, NH_3 и др.);

— формулы оксидов металлов и неметаллов (Na_2O, CaO, P_2O_5, SiO_2, B_2O_3 и т. д.).

В уравнениях реакций ставят знак ↓, если среди продуктов реакции есть осадок — нерастворимые или малорастворимые вещества. Знак ↑ показывает газообразные и летучие соединения.

Реакции обмена в водных растворах электролитов могут быть:

— практически **необратимыми,** т. е. протекать до конца;

— **обратимыми,** т. е. протекать одновременно в двух противоположных направлениях.

1. Необратимыми являются реакции между **сильными электролитами**, в результате которых образуются:

а) **малорастворимые вещества;**

б) **малодиссоциирующие вещества** — слабые электролиты;

в) **газообразные или летучие вещества.**

Рассмотрим эти случаи.

а) *Реакции с образованием малорастворимых веществ, выпадающих в осадок* (↓).

Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между нитратом серебра (I) $AgNO_3$ и хлоридом натрия NaCl:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

Эта реакция обмена необратима, потому что один из продуктов уходит из сферы реакции в виде нерастворимого вещества.

б) *Реакции, идущие с образованием малодиссоциирующих веществ (слабых электролитов).*

Составим молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации между растворами гидроксида натрия NaOH и серной кислоты H_2SO_4:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2Na^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$2OH^- + 2H^+ = 2H_2O$$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

В результате реакции нейтрализации ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- образуют малодиссоциирующие молекулы воды. Процесс нейтрализации идет до конца, т. е. эта **реакция необратима.**

в) *Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ.*

Составим молекулярное и ионное уравнения реакции между растворами гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ и хлорида аммония NH_4Cl:

$$Ca(OH) + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + 2NH_4^+ + 2Cl^- = Ca^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

$$OH^- + NH_4^+ = H_2O + NH_3\uparrow$$

Эта реакция обмена необратима, потому что образуются газ аммиак NH_3 и малодиссоциирующее вещество вода.

2) Если среди исходных веществ имеются **слабые электролиты** или **малорастворимые вещества**, то такие

реакции являются обратимыми, т.е. до конца не протекают. Например:

а) $CH_3COOH + KOH \rightleftarrows CH_3COOK + H_2O$

Слабый электролит — Слабый электролит

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O;$$

б) $Cu(OH)_2 + 2HCl \rightleftarrows CuCl_2 + 2H_2O$

Нерастворимое основание — Слабый электролит

$$Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + 2H_2O$$

Если исходными веществами реакций обмена являются **сильные электролиты,** которые при взаимодействии **не образуют** малорастворимых или малодиссоциирующих веществ, то такие **реакции не протекают.** При смешивании их растворов **образуется смесь ионов,** которые не соединяются друг с другом. Например:

$$2NaCl + Ca(NO_3)_2 \neq 2NaNO_3 + CaCl_2$$

$$2Na^+ + 2Cl^- + Ca^{2+} + 2NO_3^- \neq 2Na^+ + 2NO_3^- + Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Очевидно, что все ионы в левой и правой частях последнего уравнения можно сократить, т. е. никакого взаимодействия между растворами NaCl и $Ca(NO_3)_2$ не происходит.

Вопросы для контроля

1. Какие реакции называются ионными реакциями?
2. Какими уравнениями выражаются ионные реакции?
3. Формулы каких веществ в ионных уравнениях записывают в виде ионов?
4. Формулы каких веществ в ионных уравнениях записывают в виде молекул?
5. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов являются необратимыми?
6. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов являются обратимыми?
7. В каких случаях реакции обмена в растворах электролитов не протекают?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения следующих реакций:
   а) $Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + KNO_3$;
   б) $HNO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + H_2O$;

в) $Ba(NO_2)_2 + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + KNO_2$;
г) $K_2CO_3 + HCl \rightarrow KCl + H_2O + CO_2$;
д) $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$;
е) $NaOH + Fe(NO_3)_2 \rightarrow Fe(OH)_2 + NaNO_3$;
ж) $Pb(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + KNO_3$;
з) $Na_2SiO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSiO_3 + NaOH$;
и) $FeCl_3 + CsOH \rightarrow Fe(OH)_3 + CsCl$;
к) $FeSO_4 + Na_3PO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + Na_2SO_4$.

2. Напишите в полной и сокращенной ионной формах уравнения следующих реакций:
а) $Fe(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + H_2O$;
б) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$;
в) $MgCO_3 + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2$;
г) $Cu(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$;
д) $Al(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O$;
е) $AlCl_3 + AgNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + AgCl$;
ж) $FeCl_2 + AgNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + AgCl$.
Какие из этих реакций обратимы? Какие необратимы? Почему?

3. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между растворами веществ: а) KOH и $MgCl_2$, б) NaOH и H_2SO_3, в) K_2S и HCl, г) CH_3COONa и H_2SO_4, д) RbOH и HNO_3, е) Na_2SO_4 и $BaCl_2$, ж) Na_2CO_3 и HCl. Какие реакции обратимы? Какие необратимы?

4. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между: а) уксусной кислотой и гидроксидом бария, б) карбонатом кальция и азотной кислотой, в) азотной кислотой и гидроксидом аммония. Обратимы или необратимы эти реакции обмена?

5. Составьте молекулярные уравнения реакций, выражаемых ионными уравнениями:
а) $Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$;
б) $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$;
в) $Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2$;
г) $H^+ + OH^- = H_2O$;
д) $Fe^{3+} + 3\ OH^- = Fe(OH)_3$,
е) $PbS + 2H^+ = H_2S + Pb^{2+}$;
ж) $H^+ + CN^- = HCN$;
з) $Mg(OH)_2 + H^+ = MgOH^+ + H_2O$.
Обратимы или необратимы эти реакции?

6. При действии растворов каких из следующих веществ на раствор $AgNO_3$ выпадает осадок AgCl: а) NaCl, б) $KClO_4$, в) HCl, г) $KClO_3$, д) $CaCl_2$? Составьте молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций.

7. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между попарно сливаемыми растворами солей: $AgNO_3$, Na_2CO_3, $CaCl_2$, K_3PO_4. В каких случаях образуется осадок?

Тест № 7

по теме: «Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах. Ионные уравнения реакций»

(Число правильных ответов — 14)

Вариант I

1. Какие из следующих электролитов при диссоциации могут образовывать и ионы H^+, и ионы OH^-?

   (А) $Ca(OH)_2$ (Б) $Zn(OH)_2$

   (В) H_3PO_4 (Г) $Al(OH)_3$

2. Какие частицы являются анионами?

   (А) Fe^{3+} (Б) NO_3^- (В) SO_4^{2-} (Г) Mn^{2+}

3. Какие электролиты являются сильными?

   (А) HI (Б) KOH (В) H_2S (Г) $Ba(NO_3)_2$

4. Каким из следующих элементов могут соответствовать ионы с зарядом −2?

   (А) Ca (Б) O (В) Fe (Г) Se

5. Сколько молей ионов образуется при диссоциации 1 моля $(NH_4)_2SO_4$?

   (А) 2 (Б) 9 (В) 3 (Г) 4

6. Какая из следующих реакций выражается сокращенным ионным уравнением $H^+ + OH^- = H_2O$?

   (А) $HCl + Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuOHCl + H_2O$

   (Б) $HBr + KOH = KBr + H_2O$

   (В) $2HNO_3 + Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe(NO_3)_2 + 2H_2O$

   (Г) $H_2SO_3 + RbOH \rightleftarrows RbHSO_3 + H_2O$

7. Какие электролиты в ионном уравнении следующей реакции записываются в виде ионов:

   $$CaCO_3 + 2HI = CaI_2 + CO_2\uparrow + H_2O\ ?$$

   (А) $CaCO_3$ (Б) HI (В) CaI_2 (Г) CO_2 (Д) H_2O

8. Какие вещества образуют при диссоциации ионы Mn^{2+}?

   (А) $KMnO_4$ (Б) $MnCl_2$ (В) Na_2MnO_4 (Г) MnO_2

Вариант II

1. Какие электролиты образуют при диссоциации хлорид-ионы Cl^-?

   (А) $KClO_3$ (Б) HCl (В) $Ca(ClO)_2$ (Г) $FeCl_3$

2. Каким из следующих элементов могут соответствовать ионы с зарядом +1?
Ⓐ H Ⓑ Sr Ⓒ Rb Ⓓ Fe

3. Какие частицы являются катионами?
Ⓐ NH_4^+ Ⓑ $Cr_2O_7^{2-}$ Ⓒ Pb^{4+} Ⓓ $H_2PO_4^-$

4. Какие из следующих электролитов являются слабыми?
Ⓐ H_2SO_4 Ⓑ $Zn(OH)_2$ Ⓒ $Al(NO_3)_3$ Ⓓ H_3PO_4

5. Сколько молей ионов образуется при диссоциации двух молей $FeCl_3$?
Ⓐ 4 Ⓑ 10 Ⓒ 8 Ⓓ 5

6. Какая из следующих реакций относится к реакциям ионного обмена?
Ⓐ $H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO$
Ⓑ $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$
Ⓑ $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$
Ⓓ $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$

7. Какие вещества в ионном уравнении следующей реакции записываются в виде молекул:

$$H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS\downarrow + 2HNO_3?$$

Ⓐ H_2S Ⓑ $Pb(NO_3)_2$ Ⓒ PbS Ⓓ HNO_3

8. Какие из следующих электролитов при диссоциации образуют гидроксидные ионы?
Ⓐ H_2SO_4 Ⓑ $Al(OH)_2Cl$
Ⓒ $Ca(HCO_3)_2$ Ⓓ $Sn(OH)_2$

§ 5.7. Гидролиз солей

Водные растворы солей имеют разные значения pH, т. е. показывают различную реакцию среды — кислую, щелочную или нейтральную.

Например, водный раствор хлорида алюминия $AlCl_3$ имеет кислую среду (pH < 7), раствор карбоната калия K_2CO_3 — щелочную среду (pH > 7), растворы хлорида натрия NaCl и нитрита свинца $Pb(NO_2)_2$ — нейтральную среду (pH = 7). Эти соли не содержат в своем составе

ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^-, которые определяют среду раствора. Чем же можно объяснить различные среды водных растворов солей? Это объясняется тем, что в водных растворах многие соли подвергаются гидролизу.

Слово **«гидролиз»** означает **разложение водой** («гидро» — вода, «лизис» — разложение).

Гидролиз — одно из важнейших химических свойств солей.

● **Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуются слабые электролиты.**

Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид-ионами OH^- или ионами водорода H^+ из молекул воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение (слабый электролит). Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^-, и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

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 гидролизованных молекул соли к общему числу растворенных молекул:

$$h = \frac{n}{N} \cdot 100\%,$$

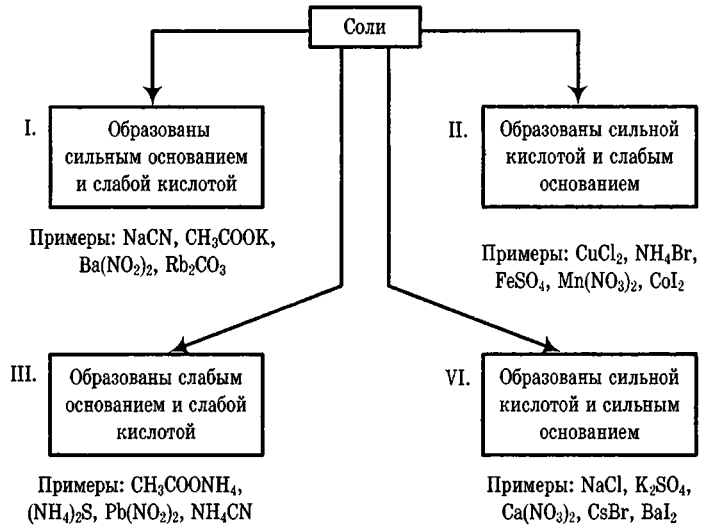
где n — число молекул соли, подвергшихся гидролизу;

N — общее число растворенных молекул соли.

Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, а также при повышении температуры степень гидролиза увеличивается.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием. Например, соль NaClO образована слабой кислотой HClO и сильным основанием NaOH.

В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли можно разделить на 4 типа:



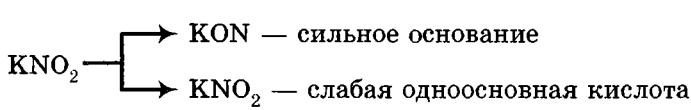
Соли I, II, III типов подвергаются гидролизу, соли IV типа не гидролизуются.

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^+ молекулы воды, образуя слабый электролит (кислоту).

Пример: Составим молекулярное и ионные уравнения гидролиза нитрита калия KNO_2.

Соль KNO_2 образована слабой одноосновной кислотой HNO_2 и сильным основанием KOH, что можно изобразить схематически так:



Напишем уравнения гидролиза соли KNO_2:

Молекулярное уравнение:

$$K[NO_2] + H[OH] \rightleftarrows KOH + HNO_2$$

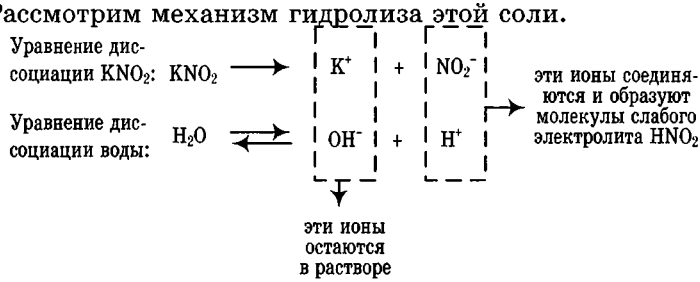
Полное ионное уравнение:

$$K^+ + NO_2^- + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + HNO_2$$

Сокращенное ионное уравнение:

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows \boxed{OH^-} + HNO_2$$

Рассмотрим механизм гидролиза этой соли.



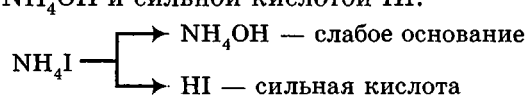
Так как ионы H^+ соединяются с ионами NO_2^- и образуют молекулы слабого электролита HNO_2, их концентрация уменьшается и равновесие процесса диссоциации воды по принципу Ле-Шателье смещается вправо: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. В растворе увеличивается концентрация свободных гидроксид-ионов OH^-. Поэтому раствор соли KNO_2 имеет щелочную реакцию (pH > 7).

Вывод: *Растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, показывают щелочную реакцию среды,* pH > 7.

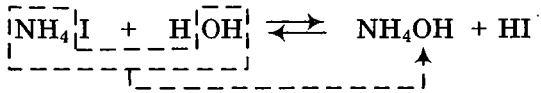
II. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются по катиону. Эти соли образованы *катионом слабого основания* и анионом сильной кислоты. Катион соли связывает гидроксид-ион OH^- воды, образуя слабый электролит (основание).

Пример: Составим молекулярное и ионное уравнения гидролиза йодида аммония NH_4I.

Соль NH_4I образована слабым однокислотным основанием NH_4OH и сильной кислотой HI:



Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

$$NH_4^+ + I^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + I^-$$

Сокращенное ионное уравнение:

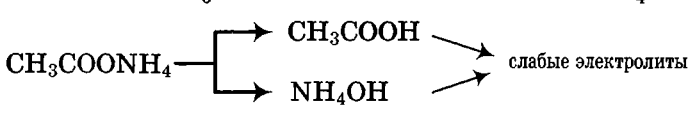
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

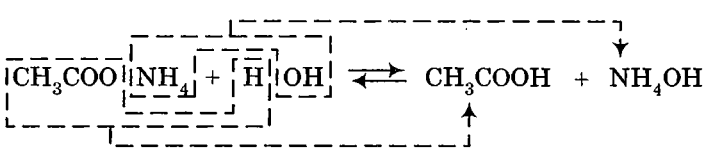
При растворении в воде соли NH_4I катионы аммония NH_4^+ связываются с гидроксид-ионами OH^- воды, образуя слабый электролит — гидроксид аммония NH_4OH. В растворе появляется избыток ионов водорода H^+. Среда раствора соли NH_4I — кислая, pH < 7.

Вывод: *Растворы солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием, показывают кислую реакцию среды,* pH < 7.

III. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются одновременно и по катиону, и по аниону. Эти соли образованы *катионом слабого основания,* который связывает ионы OH^- из молекулы воды и образует слабое основание, и *анионом слабой кислоты,* который связывает ионы 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 (см. табл. 22).

Пример 1: Составим уравнения гидролиза ацетата аммония CH_3COONH_4. Эта соль образована слабой уксусной кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH:

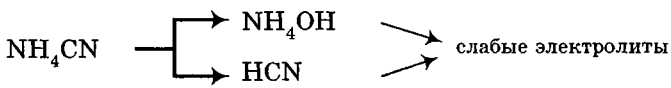




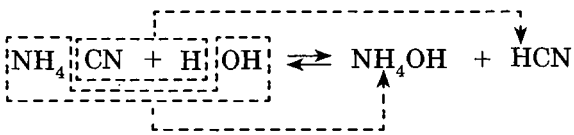
$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Реакция раствора соли CH_3COONH_4 — нейтральная (pH = 7), потому что $K_д(CH_3COOH) = K_д(NH_4OH)$.

Пример 2: Составим уравнения гидролиза цианида аммония NH_4CN. Эта соль образована слабой кислотой HCN и слабым основанием NH_4OH:



Молекулярное уравнение:



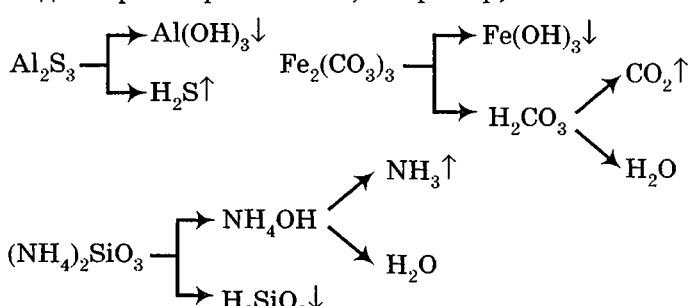
Ионное уравнение:

$$NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

Реакция раствора соли NH_4CN — слабощелочная (pH > 7), потому что $K_д(NH_4OH) > K_д(HCN)$.

Как уже было отмечено, для большинства солей гидролиз является обратимым процессом. В состоянии равновесия гидролизуется только небольшая часть соли. 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:



(Обратите внимание, что для этих солей в таблице растворимости стоит прочерк.)

Пример: Составим уравнение гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Гидролиз сульфида алюминия Al_2S_3 протекает практически полностью с образованием гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и сероводорода H_2S.

Полный гидролиз является причиной того, что 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:

$$3K_2S + 2FeBr_3 = Fe_2S_3 + 6KBr;$$
$$Fe_2S_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Суммируя эти уравнения, получаем:

$$3K_2S + 2FeBr_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6KBr$$

или в ионном виде:

$$3S^{2-} + 2Fe^{3+} + 6H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

IV. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются, потому что катионы и анионы этих солей не связываются с ионами H^+ или OH^- воды, т. е. не образуют с ними молекул слабых электролитов. Равновесие диссоциации воды не смещается. Среда растворов этих солей — нейтральная (pH = 7,0), так как концентрации ионов H^+ и OH^- в их растворах равны, как в чистой воде.

Ступенчатый гидролиз

Гидролиз солей может протекать ступенчато. Рассмотрим случаи ступенчатого гидролиза.

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 образуются **кислая соль вместо кислоты** и сильное основание. Ступенчато гидролизуются соли Na_2SO_3, Rb_2CO_3, K_2SiO_3, Li_3PO_4 и др.

Пример: Составим молекулярное и ионное уравнения гидролиза карбоната калия K_2CO_3.

Гидролиз K_2CO_3 протекает по аниону, потому что эта соль образована слабой кислотой H_2CO_3 и сильным основанием KOH:

K_2CO_3 → KOH — сильное основание

K_2CO_3 → H_2CO_3 — слабая двухосновная кислота

Так как H_2CO_3 — **двухосновная кислота,** гидролиз K_2CO_3 протекает по двум ступеням.

Первая ступень:

$$K_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons KOH + KHCO_3$$

кислая соль

$$2K^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons K^+ + OH^- + K^+ + HCO_3^-$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \boxed{OH^-} + HCO_3^-$$

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):

$$KHCO_3 + HOH \rightleftharpoons KOH + H_2CO_3$$

$$K^+ + HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons K^+ + OH^- + H_2CO_3$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons \boxed{OH^-} + H_2CO_3$$

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 (pH > 7), потому что в растворе увеличивается концентрация ионов OH^-.

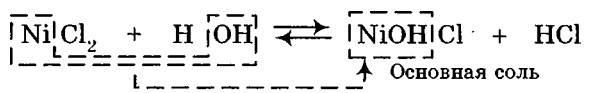
Если соль образована *слабым многокислотным основанием и сильной кислотой,* то число ступеней гидроли-

за зависит от кислотности слабого основания. В водных растворах таких солей на первых ступенях образуется **основная соль вместо основания** и сильная кислота. Ступенчато гидролизуются соли $MgSO_4$, CoI_2, $Al_2(SO_4)_3$, $ZnBr_2$, $Fe(NO_3)_3$ и др.

Пример: Составим молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлорида никеля (II) $NiCl_2$.

Гидролиз соли $NiCl_2$ протекает по катиону, так как соль образована слабым основанием $Ni(OH)_2$ и сильной кислотой HCl. Катион Ni^{2+} связывает гидроксид-ионы OH^- воды. $Ni(OH)_2$ — двухкислотное основание, поэтому гидролиз протекает по двум ступеням.

Первая ступень:

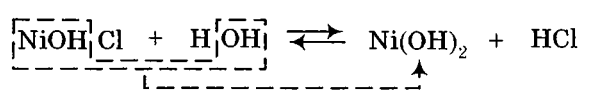


$$Ni^{2+} + 2Cl^- + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + Cl^- + H^+ + Cl^-$$

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + \boxed{H^+}$$

Продуктами первой ступени гидролиза $NiCl_2$ являются основная соль NiOHCl и сильная кислота HCl.

Вторая ступень (гидролиз основной соли, которая образовалась в результате первой ступени гидролиза):



$$NiOH^+ + Cl^- + H^+ \rightleftarrows Ni(OH)_2 + H^+ + Cl^-$$

$$Ni(OH)^+ + H_2O \rightleftarrows Ni(OH)_2 + \boxed{H^+}$$

Продуктами второй ступени гидролиза являются слабое основание гидроксид никеля (II) и сильная хлороводородная кислота HCl. Однако степень гидролиза по второй ступени намного меньше, чем по первой ступени.

Среда раствора $NiCl_2$ — кислая, $pH < 7$, потому что в растворе увеличивается концентрация ионов H^+.

Гидролизу подвергаются не только соли, но и другие неорганические соединения. Гидролизуются также жиры, углеводы, белки и другие вещества, свойства которых изучаются в курсе органической химии. По-

этому можно дать более общее определение процесса гидролиза:

Гидролиз — это реакция обменного разложения веществ водой.

Вопросы для контроля

1. Какую реакцию среды показывают водные растворы различных солей? Почему?
2. Что называется гидролизом соли?
3. В чем сущность гидролиза солей?
4. Что называется степенью гидролиза и от чего она зависит?
5. Какие соли подвергаются гидролизу?
6. Какие соли гидролизуются по аниону? Почему? Приведите примеры таких солей.
7. Какие соли гидролизуются по катиону? Приведите примеры таких солей.
8. Какие соли гидролизуются и по катиону, и по аниону? Приведите примеры таких солей
9. Для каких солей гидролиз протекает необратимо? Приведите примеры таких солей.
10. Какие соли не гидролизуются? Почему?
11. Какие соли гидролизуются ступенчато? Приведите примеры таких солей.

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Изменится ли окраска фенолфталеина в растворе соли K_2S? Составьте молекулярное и ионное уравнения гидролиза этой соли.
2. В одну пробирку налили раствор щелочи, в другую — раствор кислоты, в третью — раствор хлорида натрия NaCl. Как с помощью индикатора лакмуса определить, в какой из пробирок находится кислота, щелочь и хлорид натрия? Ответ объясните.
3. В одну пробирку налили раствор Na_2CO_3, в другую — раствор $CuBr_2$. Почему при добавлении фенолфталеина малиновую окраску имеет только один раствор? Какой? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей
4. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей $Cu(NO_3)_2$, Na_3PO_4, $(NH_4)_2CO_3$, $NiSO_4$, CH_3COORb, $Al_2(SO_4)_3$. Растворы каких солей имеют pH < 7? В растворах каких солей метилоранж имеет желтый цвет?
5. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей CaS, $Ca(CN)_2$, $MgCl_2$, Na_2SO_3, K_2CO_3, $Mn(NO_3)_2$. Каково значение pH (больше или меньше 7) в растворах каждой из этих солей? В растворах каких солей лакмус имеет синий цвет?
6. Даны соли KCl, $CoCl_2$, Na_2CO_3, Cs_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $RbNO_3$, CH_3COONa, $Mg(NO_3)_2$, $NiOHNO_3$, BaI_2.

Заполните следующую таблицу.

Какие из этих солей гидролизуются?	
Растворы каких солей имеют pH < 7?	
Уравнения гидролиза этих солей (молекулярные и ионные)	

7. Изменится ли равновесие диссоциации воды при растворении: а) KCl, б) Rb_2S? Ответ объясните, составив соответствующие уравнения гидролиза.
8. Какие из следующих солей подвергаются гидролизу: CsCl, Rb_2SiO_3, CoI_2, $BaBr_2$, $Fe(NO_3)_3$, KClO, $AlBr_3$, Na_2SO_4, $AgNO_3$, $FeCl_3$? Растворы каких солей характеризуются значениями pH > 7? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей.
9. Изменится ли окраска индикатора фенолфталеина в растворах следующих солей: K_3PO_4, K_2SO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $AlCl_3$, LiBr? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей. Растворы каких солей характеризуются значениями pH < 7?
10. Составьте молекулярные уравнения гидролиза солей на основании сокращенных ионных уравнений:

    а) $Cr^{3+} + H_2O \rightleftarrows CrOH^{2+} + H^+$;

    б) $Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^+ + H^+$;

    в) $Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$:

    г) $Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H$.
11. Какие из следующих солей: $AlBr_3$, Cs_2CO_3, $(NH_4)_2SO_3$, $FeCl_2$, $CoSO_4$, Na_2SiO_3, $Pb(NO_2)_2$ — подвергаются гидролизу: а) только по катиону, б) только по аниону, в) и по катиону, и по аниону? Составьте уравнения гидролиза всех солей.
12. К 50 г раствора карбоната натрия с массовой долей растворенного вещества 10,6% прилили избыточное количество раствора сульфата алюминия. Какой газ выделяется при этом? Каков объем этого газа (н. у.)?

Тест № 8
по теме: «Диссоциация воды. pH. Гидролиз солей»
(Число правильных ответов — 15)

Вариант I

1. Какова среда раствора, если $[OH^-] = 10^{-11}$ моль/л?

   Ⓐ кислая Ⓑ щелочная

   Ⓒ нейтральная

2. Чему равно ионное произведение воды (t = 25°C)?
Ⓐ 10^{-12} Ⓑ 10^{-10} Ⓒ 10^{-14} Ⓓ 10^{-9}

3. Какова среда раствора, если pH < 7?
Ⓐ нейтральная Ⓑ кислая Ⓒ щелочная

4. Какова концентрация ионов H^+ (моль/л), если $[OH^-] = 10^{-10}$ моль/л?
Ⓐ 10^{-2} Ⓑ 10^{-7} Ⓒ 10^{-5} Ⓓ 10^{-4}

5. Чему равен pH раствора, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л?
Ⓐ 8 Ⓑ 12 Ⓒ 5 Ⓓ 9

6. Какие из следующих солей не подвергаются гидролизу?
Ⓐ $RbNO_3$ Ⓑ KNO_3 Ⓒ $Al_2(SO_4)_3$
Ⓓ NaCl Ⓔ Rb_2CO_3 Ⓕ $FeCl_3$

7. Растворы каких электролитов характеризуются значениями pH > 7?
Ⓐ Na_2CO_3 Ⓑ CaS Ⓒ $Al(NO_3)_3$
Ⓓ $Cr_2(SO_4)_3$ Ⓔ $BaCl_2$ Ⓕ $Sr(OH)_2$

8. В растворах каких солей метилоранж имеет желтый цвет?
Ⓐ Na_2S Ⓑ LiCl Ⓒ $Ba(NO_2)_2$
Ⓓ KCN Ⓔ $(CH_3COO)_2Ca$

Вариант II

1. Чему равен pH раствора, если $[OH^-] = 10^{-8}$ моль/л?
Ⓐ 9 Ⓑ 10 Ⓒ 6 Ⓓ 8

2. Какова среда раствора, если $[OH^-] = [H^+]$?
Ⓐ кислая Ⓑ нейтральная
Ⓒ щелочная

3. Чему равна концентрация ионов OH^- (моль/л), если $[H^+] = 10^{-1}$ моль/л?
Ⓐ 10^{-8} Ⓑ 10^{-12} Ⓒ 10^{-6} Ⓓ 10^{-13}

4. При каких значениях pH раствора фенолфталеин окрашивается в малиновй цвет?
Ⓐ 12 Ⓑ 4 Ⓒ 7
Ⓓ 14 Ⓔ 0 Ⓕ 13

5. Какие из следующих солей подвергаются гидролизу?

Ⓐ $Ca(CN)_2$ Ⓑ $RbNO_3$ Ⓒ $CuCl_2$

Ⓖ $Ca(ClO)_2$ Ⓓ Cs_2SO_4 Ⓔ Na_2HPO_4

6. Какую окраску приобретает лакмус в нейтральной среде?

Ⓐ малиновую Ⓑ синюю

Ⓒ красную Ⓖ фиолетовую

7. Растворы каких солей характеризуются значениями pH>7?

Ⓐ NaBr Ⓑ $AgNO_3$ Ⓒ $FeCl_3$

Ⓖ Na_2CO_3 Ⓓ $MgSO_4$ Ⓔ $SrOHNO_2$

8. В растворах каких солей метилоранж имеет красный цвет?

Ⓐ NaCl Ⓑ $Zn(NO_3)_2$

Ⓒ $Al_2(SO_4)_3$ Ⓖ K_2CO_3

§ 5.8. Понятие о дисперсных системах. Коллоидные растворы

Как уже было отмечено выше, растворы являются гомогенными смесями веществ, в которых составные части нельзя обнаружить ни визуально, ни с помощью оптических приборов.

Кроме гомогенных, существуют **гетерогенные смеси,** в которых визуально или с помощью оптических приборов можно различить области разных веществ, разграниченные поверхностью раздела. Такие области называются **фазами.** Гетерогенная смесь состоит из двух или большего числа фаз.

Гетерогенные смеси, в которых одна фаза в виде отдельных частиц распределена в другой, называются **дисперсными системами.** В таких системах различают **дисперсионную среду** и **дисперсную фазу** (раздробленное в дисперсионной среде вещество).

Важнейшей характеристикой дисперсных систем является **степень дисперсности,** т.е. средний размер

частиц дисперсной фазы. По степени дисперсности дисперсные системы делятся на:

а) **грубодисперсные** (средний диаметр частиц более 10^{-6} м);

б) **тонко (высоко)дисперсные, или коллоидные системы** (диаметр частиц от 10^{-6} до 10^{-9} м, т. е. от 1 мкм до 1 нм).

От степени дисперсности зависят свойства дисперсных систем, в частности, их устойчивость. Грубодисперсные системы являются неустойчивыми и со временем разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду. Коллоиднодисперсные системы значительно более устойчивы.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы выделяют следующие основные виды дисперсных систем:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Дисперсные системы
Жидкая	Твердая	Суспензии (взвеси) Коллоидные растворы (золи)
Жидкая	Жидкая	Эмульсии (например, молоко — капли жидкого жира в воде)
Жидкая	Газообразная	Пены
Газообразная	Твердая	Аэрозоли (в т. ч. дым, пыль, смог)
Газообразная	Жидкая	Аэрозоли жидкости в газе (например, туман)
Твердая	Твердая	Горные породы, минералосодержащие руды, рубиновые стекла и др.
Твердая	Жидкая	Жидкость в пористых телах
Твердая	Газообразная	Пористые материалы (например, кирпич, пемза)

Среди дисперсных систем особый интерес представляют коллоидные растворы, или золи.

Коллоидные растворы — это высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

Коллоидные частицы называются **мицеллами.**

Строение мицеллы рассмотрим на примере образования коллоидного раствора йодида серебра, получаемого

при взаимодействии очень разбавленных растворов нитрата серебра и йодида калия:

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + I^- = AgI + K^+ + NO_3^-$$

Нерастворимые молекулы йодида серебра образуют **ядро** коллоидной частицы. Вещество ядра, имеющее кристаллическую или аморфную структуру, нерастворимо в дисперсионной среде и состоит из нескольких тысяч нейтральных молекул или атомов. В рассматриваемом примере ядро — микрокристаллик йодида серебра, состоящий из большого числа m молекул AgI:

$$m[AgI]$$

ядро коллоидной частицы

Полученное ядро адсорбирует на своей поверхности те или иные ионы, имеющиеся в растворе. Обычно адсорбируются те ионы, которые входят в состав ядра, т. е. в данном случае ионы серебра или ионы йода. Если коллоидный раствор получают при избытке йодида калия, то адсорбируются ионы йода. Они достраивают кристаллическую решетку ядра, прочно входят в его структуру, образуя **адсорбционный** слой, и придают ядру отрицательный заряд: $m[AgI]nI^-$. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра и придающие ему соответствующий заряд, называются **потенциалопределяющими ионами.** В растворе находятся также и ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, их называют **противоионами.** В нашем примере противоионами являются катионы K^+, которые электростатически притягиваются потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя. Часть противоионов K^+ входит в адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем называется **гранулой**:

$$\underbrace{\{\underbrace{m[AgI]nI^-(n-x)K^+}_{\text{ядро}}\}^{x-}}_{\text{гранула}}$$

адсорбционный слой

Оставшаяся часть противоионов образует **диффузный слой** ионов. Ядро с адсорбционным и диффузным слоями и представляет мицеллу:

$$\underbrace{\{m[AgI]nI^-\ (n-x)K^+\}^{x-}}_{\text{гранула}}\ \underbrace{xK^+}_{\text{диффузный слой}}$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\text{мицелла}}$$

Наличие одноименного заряда у всех гранул данного коллоидного раствора (золя) является важным фактором его устойчивости. Заряд препятствует слипанию и укрупнению коллоидных частиц и поэтому нерастворимое вещество (в рассмотренном примере AgI) не выпадает в осадок.

При добавлении к золям электролитов происходит уменьшение зарядов гранул, что приводит к слипанию частиц. **Соединение коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется коагуляцией.**

В результате коагуляции частицы могут или выпасть в осадок под влиянием силы тяжести (этот процесс называется **седиментацией**), или образовать полутвердую упругую массу (гель, или студень).

Еще сравнительно недавно к коллоидным растворам относили и растворы высокомолекулярных веществ (полимеров), например, растворы крахмала, белков и т. д. Однако исследования показали, что растворы полимеров представляют собой истинные растворы, хотя и обладают многими свойствами, сходными со свойствами коллоидных растворов. Молекулы полимеров, как и мицеллы, не проходят через полупроницаемые мембраны типа пергамента и целлофана. Такое сходство объясняется тем, что размеры молекул растворенных полимеров имеют тот же порядок величин, что и размеры коллоидных частиц; они значительно превосходят размеры обычных молекул. Этим же объясняется явление рассеивания света (опалесценция) как коллоидными растворами, так и растворами высокомолекулярных веществ. И все же еще раз подчеркнем, что растворы полимеров — это истинные растворы, в которых отсутствует основной признак коллоидной системы — гетерогенность, т. е. наличие поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Примером сложной дисперсной системы является молоко, основные составные части которого — вода,

жир, казеин и молочный сахар. Жир находится в виде эмульсии и при стоянии молока постепенно поднимается кверху (сливки). Казеин (белок) содержится в виде раствора, похожего по свойствам на коллоидный, и самопроизвольно не выделяется, но легко может быть осажден (в виде творога) при подкислении молока, например, уксусом. В естественных условиях выделение казеина происходит при скисании молока. Наконец, молочный сахар находится в виде молекулярного раствора и выделяется лишь при испарении воды.

Коллоидные растворы широко применяются в различных технологических процессах: в мыловаренной, бумажной, текстильной промышленности, в фармацевтическом производстве и т. д.

Коллоидные растворы играют большую роль в жизнедеятельности организмов. Протоплазма живых клеток, кровь, сок растений — это коллоидные растворы (золи).

Вопросы для контроля

1. Что такое дисперсные системы? Из каких компонентов они состоят?
2. Как классифицируют дисперсные системы по размерам частиц дисперсной фазы?
3. Что такое суспензии и эмульсии?
4. Как называются частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах?
5. Как образуется мицелла?
6. Что такое коагуляция и чем она вызывается?
7. В чем сходство между растворами высокомолекулярных веществ и коллоидными растворами?
8. Почему растворы высокомолекулярных веществ являются истинными растворами?

Часть II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 6

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В разделе 2 вы уже познакомились с классификацией неорганических веществ, с номенклатурой оксидов, оснований, кислот, амфотерных гидроксидов и важнейших типов солей. Ниже рассматриваются общие химические свойства и способы получения этих важнейших классов неорганических веществ с позиций тех теоретических представлений, которые были получены вами при изучении предыдущих разделов, в частности с позиции теории электролитической диссоциации. В заключение вскрывается генетическая связь между различными классами неорганических веществ.

Четкое представление о свойствах и способах получения важнейших классов неорганических веществ необходимо для успешного овладения материалом неорганической химии, изучения свойств отдельных химических элементов и их соединений.

§ 6.1. Оксиды и основания, их свойства и способы получения

ОКСИДЫ

Физические свойства оксидов

По агрегатному состоянию оксиды делятся на три группы: твердые (K_2O, Al_2O_3, P_2O_5), жидкие (SO_3, Mn_2O_7) и газообразные (CO_2, NO_2, SO_2).

По растворимости в воде оксиды делятся на растворимые (SO_2, CO_2, K_2O) и нерастворимые (CuO, FeO, SiO_2, Al_2O_3).

Все кислотные оксиды, кроме SiO_2, растворимы в воде. Среди основных оксидов растворимыми являются только оксиды щелочных металлов (Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O) и щелочноземельных металлов (CaO, SrO, BaO). Амфотерные оксиды не растворяются в воде.

Оксиды имеют различный цвет, например, оксид меди (II) CuO — черного, оксид никеля (II) NiO — зеленого, оксид кальция CaO — белого цвета.

По химическим свойствам солеобразующие оксиды разделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Химические свойства основных оксидов

1. Общим свойством всех основных оксидов является их способность взаимодействовать с **кислотами** с образованием соли и воды:

Основный оксид + Кислота = Соль + H_2O

Например:

$$MgO + 2HCl = MgCl + H_2O$$
$$MgO + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2O;$$
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

2. Основные оксиды взаимодействуют с **кислотными оксидами** с образованием солей.

Основный оксид + Кислотный оксид = Соль

Например:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3;$$
$$3Na_2O + P_2O_5 = 2Na_3PO_4$$

3. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с **водой** с образованием растворимых оснований (щелочей):

$$Оксид + H_2O = Щелочь$$

Например:

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$
$$K_2O + H_2O = 2K^+ + 2OH^-$$

Оксиды других металлов в воде не растворяются и с ней не взаимодействуют:

$CuO + H_2O \not\rightarrow$; $Fe_2O_3 + H_2O \not\rightarrow$

Химические свойства кислотных оксидов

1. Общим свойством всех кислотных оксидов является их способность взаимодействовать с **основаниями** с образованием соли и воды:

$$Кислотный\ оксид + Основание = Соль + H_2O$$

Для правильного написания формулы образующейся соли нужно четко представлять, какая кислота соответствует данному кислотному оксиду (в приведенных ниже примерах под формулами кислотных оксидов указаны формулы соответствующих им кислот).

а) $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$
(H_2CO_3) $CO_2 + 2OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$;

б) $N_2O_5 + Ba(OH)_2 = Ba(NO_3)_2 + H_2O$
(HNO_3) $N_2O_5 + 2OH^- = 2NO_3^- + H_2O$

2. Кислотные оксиды взаимодействуют с **основными оксидами** с образованием солей (см. химические свойства основных оксидов).
3. Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с **водой** с образованием кислот.

$$Кислотный\ оксид + H_2O = Кислота$$

Например:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$SO_3 + H_2O = 2H^+ + SO_4^{2-}$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2H^+ + 2NO_3^-$$

Очень немногие кислотные оксиды не взаимодействуют с водой. Наиболее известный из них оксид кремния (IV) SiO_2.

Химические свойства амфотерных оксидов

1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с **кислотами** с образованием солей и воды.

Амфотерный оксид + Кислота = Соль + H_2O

Например:

$$ZnO + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$$

В этих реакциях амфотерные оксиды играют роль основных оксидов.

2. Амфотерные оксиды взаимодействуют со **щелочами** с образованием солей и воды.

Амфотерный оксид + Щелочь = Соль + H_2O

Например:

$$ZnO + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + H_2O$$

В этих реакциях амфотерные оксиды играют роль кислотных оксидов.

3. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с **кислотными оксидами** с образованием солей.

Амфотерный оксид + Кислотный оксид $\overset{t^\circ}{=}$ *Соль*

Например:

$$ZnO + CO_2 \overset{t^\circ}{=} ZnCO_3$$

4. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с **основными оксидами** с образованием солей.

Амфотерный оксид + Основный оксид $\overset{t^\circ}{=}$ *Соль*

Например:

$$ZnO + Na_2O \overset{t^\circ}{=} Na_2ZnO_2.$$

Получение оксидов

Оксиды могут быть получены различными способами:

1. Взаимодействием простых веществ с кислородом:

Металл или неметалл + O_2 = *Оксид*

$$2Mg + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2MgO;$$

$$C + O_2 \overset{t^\circ}{=} CO_2$$

2. Разложением некоторых оксокислот

Оксокислота $\overset{t^\circ}{=}$ *Кислотный оксид* + H_2O

$$H_2SO_3 \overset{t^\circ}{=} SO_2 + H_2O$$

3. Разложением нерастворимых оснований:

Нерастворимое основание $\overset{t^\circ}{=}$ *Основный оксид* + H_2O

$$Cu(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} CuO + H_2O$$

4. Разложением некоторых солей:

Соль $\overset{t^\circ}{=}$ *Основный оксид* + *Кислотный оксид*

$$CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} CaO + CO_2$$

ОСНОВАНИЯ

Физические свойства оснований

Все неорганические основания — твердые вещества (кроме гидроксида аммония NH_4OH).

Основания имеют разный цвет: гидроксид калия KOH — белого цвета, гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$ — голубого, гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ — красно-бурого цвета.

По растворимости в воде основания делятся на две группы: нерастворимые [$Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$ и др.] и растворимые в воде [KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и др.], или щелочи. Некоторые растворимые в воде основания называются едкими щелочами: NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали.

Химические свойства оснований

Общие свойства оснований объясняются наличием в их растворах анионов OH^-, которые образуются в результате электролитической диссоциации молекул оснований:

$$Me(OH)_y \rightleftarrows Me^{y+} + yOH^-$$

1. Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов (табл. 23).

Таблица 23

Изменение цвета индикаторов в растворах щелочей

Индикатор	Цвет индикатора	Цвет индикатора в растворе щелочи (pH > 7)
Лакмус	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый
Метилоранж	Оранжевый	Желтый

2. Основания взаимодействуют с **кислотами** с образованием соли и воды.

● **Реакции между кислотами и основаниями называются реакциями нейтрализации.**

$$Основание + Кислота = Соль + H_2O$$

Например:

а) $KOH + HCl = KCl + H_2O$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

б) $Fe(OH)_2 + 2HNO_3 \rightleftarrows Fe(NO_3)_2 + 2H_2O$

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + 2H_2O$$

3. Щелочи взаимодействуют с **кислотными оксидами** с образованием соли и воды.

$$Щелочь + Кислотный\ оксид = Соль + H_2O$$

Например:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

4. Растворы щелочей взаимодействуют с **растворами** солей, если в результате образуется нерастворимое основание или нерастворимая соль:

$$\underset{\text{щелочи}}{\textit{Раствор}} + \underset{\text{соли}}{\textit{Раствор}} = \underset{\text{основание}}{\textit{Новое}} + \underset{\text{соль}}{\textit{Новая}}$$

Например:

$$2NaOH + CuSO_4 = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$2OH^- + Cu^{2+} = Cu(OH)_2\downarrow;$$
$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = 2NaOH + BaSO_4\downarrow$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

5. Нерастворимые в воде основания при нагревании **разлагаются на основной оксид и воду.**

$$\textit{Нерастворимое основание} \xrightarrow{t^\circ} \textit{Основной оксид} + H_2O$$

Например:

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuO + H_2O$$
$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

6. Растворы щелочей взаимодействуют с **металлами, которые образуют амфотерные оксиды и гидроксиды** (Zn, Al и др.). Уравнения этих реакций в упрощенном виде могут быть записаны следующим образом:

$$Zn + 2NaOH = \underset{\text{цинкат натрия}}{Na_2ZnO_2} + H_2\uparrow$$
$$Zn^0 + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + H_2^0\uparrow$$

$$2Al + 2KOH + 2H_2O = \underset{\text{метаалюминат калия}}{2KAlO_2} + 3H_2\uparrow$$
$$2Al^0 + 2OH^- + 2H_2O = 2AlO_2^- + 3H_2\uparrow$$

Реально в ходе этих реакций в растворах образуются гидроксокомплексы (продукты гидратации указанных выше солей):

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\substack{\text{тетрагидроксо-}\\\text{цинкат натрия}}}{Na_2[Zn(OH)_4]} + H_2\uparrow;$$

$$2Al + 2KOH + 6H_2O = \underset{\substack{\text{тетрагидроксо-}\\\text{алюминат калия}}}{2K[Al(OH)_4]} + 3H_2\uparrow$$

Получение оснований

Основания получают разными способами.

1. Получение **растворимых** оснований:

а) взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов с водой:

Me + H_2O = Растворимое основание (щелочь) + $H_2\uparrow$,

где Me — щелочные и щелочноземельные металлы.

Например:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$
$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$$

б) взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой.

Например:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$
$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

2. Получение **нерастворимых** оснований действием щелочей на растворимые соли металлов.

$$\underset{\text{щелочи}}{\text{Раствор}} + \underset{\text{соли}}{\text{Раствор}} = \underset{\text{основание}}{\text{Нерастворимое}} + \text{Соль}$$

Например:

$$2NaOH + FeSO_4 = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$$

Вопросы для контроля

1. Какие физические свойства имеют оксиды?
2. Какие химические свойства имеют:
   а) основные оксиды;
   б) кислотные оксиды;
   в) амфотерные оксиды?
3. Какими способами можно получить оксиды?
4. Какие физические и химические свойства имеют основания?
5. Что такое реакция нейтрализации? Приведите пример.
6. Какими способами получают основания?

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Закончите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:

$BaO + H_2O =$	$N_2O_3 + H_2O =$
$SO_2 + H_2O =$	$Al_2O_3 + P_2O_5 =$
$Li_2O + H_2O =$	$CuO + H_2SO_4 =$
$K_2O + SO_3 =$	$SnO + HNO_3 =$
$CO_2 + H_2O =$	$SnO + Na_2O =$
$Ca(OH)_2 + CO_2 =$	$NaOH + H_2SO_4 =$

2. Напишите уравнения двух реакций получения: а) гидроксида цезия, б) гидроксида железа (III).
3. С помощью каких реакций можно получить оксид никеля (II) NiO из сульфата никеля (II) $NiSO_4$?
4. Напишите уравнения реакций всех способов получения оксида хрома (III), оксида углерода (IV), оксида кальция.
5. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид углерода (IV): MgO, NaCl, $AgNO_3$, NaOH, ZnO? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. С какими из следующих веществ будет реагировать гидроксид калия: NaCl, H_2SO_4, Zn, ZnO, KH_2PO_4, SO_2? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
7. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид цинка: SO_3, P_2O_5, CaO, $Ba(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
8. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид бария: Al, Al_2O_3, S, SO_2, H_2SO_4, Na_2SO_4? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
9. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид азота (V): KOH, Al, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, H_2O? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
10. С какими из следующих веществ будет реагировать гидроксид натрия: HNO_3, CaO, CO_2, $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$, P_2O_5? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
11. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие вещества: $Ba(OH)_2$ и HCl; NaCl и NaOH; H_2SO_3 и $Ca(OH)_2$?
12. Оксид натрия массой 12,4 г растворили в воде. Какой объем оксида углерода (IV), измеренный при нормальных условиях, потребуется для нейтрализации полученного гидроксида натрия, если при этом образуется кислая соль?
13. Сколько граммов гидроксида железа (III) надо разложить, чтобы получить 0,95 г оксида железа (III)?
14. При пропускании оксида углерода (IV) через раствор гидроксида кальция получили гидрокарбонат кальция массой

8,1 г. Определите объем оксида углерода (IV), измеренный при н. у, который был пропущен через раствор.

15. При действии избытка раствора щелочи на 122,5 г смеси Al, CuO, Fe_2O_3 выделилось 33,6 л газа (н. у), а при восстановлении этой же смеси водородом образовалось 1,3 моль H_2O. Определите состав исходной смеси.

§ 6.2. Кислоты, их свойства и получение

Физические свойства кислот

Кислоты бывают твердыми (например, ортофосфорная кислота H_3PO_4, борная кислота H_3BO_3, йодная кислота HIO_4) и жидкими (например, серная кислота H_2SO_4, азотная кислота HNO_3). Большинство кислот растворяется в воде.

Некоторые кислоты являются растворами газов в воде (например, хлороводородная кислота HCl, сероводородная кислота H_2S).

Химические свойства кислот

Общие свойства кислот в водных растворах обусловлены присутствием ионов H^+, которые образуются в результате электролитической диссоциации молекул кислот:

$$HAc \rightleftarrows H^+ + Ac^-$$

1. Кислоты одинаково изменяют цвет индикаторов (табл. 24).

Таблица 24

Изменение цвета индикаторов в растворах кислот

Индикатор	Цвет индикатора	Цвет индикатора в растворах кислот (pH < 7)
Лакмус	Фиолетовый	Красный
Метилоранж	Оранжевый	Красный
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный

2. Кислоты взаимодействуют с **основаниями** с образованием соли и воды (реакция нейтрализации). Примеры реакций нейтрализации с образованием

средних солей были рассмотрены в § 6.1. Если в реакциях нейтрализации участвуют многоосновные кислоты или многокислотные основания, то продуктами реакции могут быть не только средние соли, но и кислые или основные. Например:

а) $H_3PO_4 + 3NaOH \rightleftarrows Na_3PO_4 + 3H_2O$

$H_3PO_4 + 3OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + 3H_2O$;

б) $H_3PO_4 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$H_3PO_4 + 2OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + 2H_2O$;

в) $H_3PO_4 + NaOH \rightleftarrows NaH_2PO_4 + H_2O$

$H_3PO_4 + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O$;

г) $2HCl + Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuCl_2 + 2H_2O$

$2H^+ + Cu(OH)_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2H_2O$;

д) $HCl + Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuOHCl + H_2O$

$H^+ + Cu(OH)_2 \rightleftarrows CuOH^+ + H_2O$

3. Кислоты взаимодействуют с **основными оксидами** с образованием соли и воды.

Кислота + Основный оксид = Соль + H_2O

Например:

а) $2HCl + CaO = CaCl_2 + H_2O$

$2H^+ + CaO = Ca^{2+} + H_2O$

б) $3H_2SO_4 + Fe_2O_3 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

$6H^+ + Fe_2O_3 = 2Fe^{3+} + 3H_2O$

4. Кислоты взаимодействуют с **амфотерными оксидами** с образованием соли и воды.

Кислота + Амфотерный оксид = Соль + H_2O

Например:

$$2HNO_3 + ZnO = Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

$$2H^+ + ZnO = Zn^{2+} + H_2O$$

5. Кислоты взаимодействуют с **амфотерными гидроксидами** с образованием соли и воды.

Кислота + Амфотерный гидроксид = Соль + H_2O

Например:

$$3HCl + Cr(OH)_3 = CrCl_3 + 3H_2O$$

$$3H^+ + Cr(OH)_3 = Cr^{3+} + 3H_2O$$

6. Кислоты взаимодействуют с некоторыми **нормальными солями** с образованием новой соли и новой кислоты. Эти реакции возможны в том случае, если в результате их образуется нерастворимая соль или более слабая кислота, чем исходная.

Кислота + Соль = Соль + Кислота

Например:

а) $HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$

$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$;

б) $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2CO_3$ ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$)

$2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2\uparrow$;

в) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows 2CH_3COONa + H_2CO_3$ ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$)

$2CH_3COOH + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2CH_2COO^- + CO_2\uparrow + H_2O$

7. Кислоты взаимодействуют с **металлами**. Характер продуктов этих реакций зависит от природы и концентрации кислоты и от активности металла. Активность металла определяется его положением в электрохимическом ряду напряжений (см. раздел 7 «Металлы»):

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Ni, Pb, **H**,

Cu, Ag, Hg, Pt, Au

В этом ряду активность металлов уменьшается слева направо (от Li до Au).

Разбавленная серная кислота H_2SO_4, хлороводородная кислота HCl и другие взаимодействуют с металлами, которые находятся в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. В результате реакции образуются соль и газообразный водород. Например:

а) $H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$

$2H^+ + Zn^0 = Zn^{2+} + H_2^0$;

б) $2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow$

Указанные кислоты не взаимодействуют с металлами, которые находятся в электрохимическом ряду напряжений правее водорода. Например: $Ag + HCl \neq$.

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 и азотная кислота HNO_3 любой концентрации являются кислотами-окислителями и проявляют особые свойства в реакциях с металлами, которые подробно рассмотрены в разделе 8.

Получение кислот

1. Бескислородные кислоты получают путем синтеза водородных соединений неметаллов из простых веществ и последующего растворения полученных продуктов в воде.

Неметалл + H_2 = Водородное соединение неметалла,

где неметаллы: F_2, Cl_2, Br_2, I_2, S, Se.

Например: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

При растворении HCl в воде получается хлороводородная (соляная) кислота.

2. Оксокислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой.

Кислотный оксид + H_2O = Оксокислота

Например: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

3. Большинство кислот можно получить взаимодействием солей с кислотами.

Соль + Кислота = Соль + Кислота

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl\uparrow + Na_2SO_4;$$
крист. конц.

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = H_2SiO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Этот способ используется для получения летучих и труднорастворимых кислот.

Вопросы для контроля

1. Какие физические свойства имеют кислоты?
2. Как кислоты изменяют цвет индикаторов?
3. Что такое реакция нейтрализации?
4. Как кислоты взаимодействуют с оксидами, основаниями, амфотерными гидроксидами и солями? Приведите примеры.

5. Как кислоты взаимодействуют с металлами? Приведите примеры.
6. Какие способы получения кислот вы знаете? Напишите уравнения реакций и назовите полученные кислоты.

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. С какими из следующих металлов: Al, Fe, Zn, Au, Mg, Hg, Cu Ni — реагирует разбавленная серная кислота? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Назовите полученные вещества.
2. Напишите уравнения реакций следующих превращений:
   а) $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$;
   б) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$;
   в) $N_2O_5 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO$.
3. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций между:
   а) хлороводородной кислотой и гидроксидом магния;
   б) азотной кислотой и гидроксидом калия;
   в) азотной кислотой и гидроксидом цинка;
   г) серной кислотой и гидроксидом меди (II);
   д) азотной кислотой и гидроксидом хрома (III):
4. С какими из следующих веществ будет реагировать соляная кислота: N_2O_5, $Zn(OH)_2$, CaO, $AgNO_3$, H_3PO_4, H_2SO_4? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
5. С какими из следующих веществ будет реагировать сернистая кислота: K, H_2O, NaOH, Cu, BaO, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
6. С какими из следующих веществ будет реагировать соляная кислота: KCl, KOH, K_2SO_4, $BaSO_4$, Fe, Fe_2O_3, Ag, Ag_2O? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
7. С какими из следующих веществ будет реагировать разбавленная серная кислота Mg, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Hg, Al, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Cu(OH)_2$? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
8. Сколько граммов ортофосфорной кислоты получается при растворении 284 г P_2O_5 в воде?
9. К 1 л 10%-ного раствора H_2SO_4 (ρ = 1,066 г/мл) добавили 50 г KOH. Какова среда полученного раствора: кислая, щелочная, нейтральная?

10*. Сколько литров оксида азота (II) выделяется при обработке 25,6 г меди 220 мл 15%-го раствора азотной кислоты (ρ = 1,12 г/мл)?

11. На смесь меди и оксида меди (II) массой 75 г подействовали избытком концентрированной HNO_3. При этом образовался газ объемом 28,88 л (н. у.). Определите массовую долю оксида меди (II) в исходной смеси.

§ 6.3. Амфотерные гидроксиды, их свойства

Физические свойства

Все амфотерные гидроксиды — твердые вещества, не растворимые в воде. Окраска амфотерных гидроксидов зависит от характера входящих в их состав катионов металлов.

Химические свойства

В нейтральной среде (чистая вода) амфотерные гидроксиды практически не растворяются и не диссоциируют на ионы.

Они растворяются в кислотах и щелочах. Диссоциацию амфотерных гидроксидов в кислой и щелочной средах можно выразить следующими уравнениями:

$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} Zn(OH)_2 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} 2H^+ + ZnO_2^{2-}$$

$$Sn^{2+} + 2OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} Sn(OH)_2 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} 2H^+ + SnO_2^{2-}$$

$$Pb^{2+} + 2\,OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} Pb(OH)_2 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} 2H^+ + PbO_2^{2-}$$

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} Al(OH)_3 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} H^+ + AlO_2^- + H_2O$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \overset{H^+}{\rightleftarrows} Cr(OH)_3 \overset{OH^-}{\rightleftarrows} H^+ + CrO_2^- + H_2O$$

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами, образуя соль и воду.

---

* При решении задач № 10, 11 следует вспомнить характер взаимодействия азотной кислоты с металлами (см § 8.7).

Взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотами

а) $Zn(OH)_2 + 2HCl \rightleftarrows ZnCl_2 + 2H_2O$

$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2H_2O$

б) $Sn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows SnSO_4 + H_2O$

$Sn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Sn^{2+} + H_2O$

в) $Pb(OH)_2 + 2HNO_3 \rightleftarrows Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

$Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$

г) $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$

$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$

д) $Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$

$Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$

Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами

1. Сплавление амфотерных гидроксидов с **твердыми щелочами:**

а) $Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Цинкат натрия}}{Na_2ZnO_2} + 2H_2O$;

б) $Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{t^\circ} \underset{\substack{\text{Метаалюминат}\\\text{натрия}}}{NaAlO_2} + 2H_2O$;

или $Al(OH)_3 + 3NaOH = \underset{\substack{\text{Ортоалюминат}\\\text{натрия}}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O$

2. При взаимодействии амфотерных гидроксидов с избытком **растворов щелочей** образуются гидроксокомплексные соединения:

а) $Zn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\substack{\text{Тетрагидроксо-}\\\text{цинкат натрия}}}{Na_2[Zn(OH)_4]}$

$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$

б) $Sn(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\substack{\text{Тетрагидроксо-}\\\text{станнит натрия}}}{Na_2[Sn(OH)_4]}$

$Sn(OH)_2 + 2OH^- = [Sn(OH)_4]^{2-}$

в) $Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\substack{\text{Тетрагидроксо-}\\\text{плюмбит натрия}}}{Na_2[Pb(OH)_4]}$

$Pb(OH)_2 + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$

г) в зависимости от концентрации растворов щелочи и соотношения реагентов гидроксид алюминия может образовать два гидроксокомплекса:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Тетрагидроксоалюминат натрия

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$ и

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$$

Гексагидроксоалюминат натрия

$$Al(OH)_3 + 3OH^- = [Al(OH)_6]^{3-};$$

д) $$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

Гексагицроксохромит натрия

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Вопросы для контроля

1. Какие физические свойства имеют амфотерные гидроксиды?
2. Как амфотерные гидроксиды диссоциируют в кислых и щелочных средах?
3. Как амфотерные гидроксиды взаимодействуют с кислотами? Приведите примеры.
4. Как амфотерные гидроксиды взаимодействуют со щелочами? Приведите примеры.

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Напишите уравнения реакций получения гидроксида цинка, если исходным веществом является оксид цинка.
2. Напишите схему диссоциации гидроксида хрома (III), а также молекулярное и ионное уравнения реакций растворения его в:
   а) азотной кислоте;
   б) растворе гидроксида натрия.
3. С какими из следующих веществ реагирует гидроксид цинка: KCl, HNO_3, KOH, KNO_3, Al, H_2O? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
4. Можно ли приготовить растворы, которые содержали бы одновременно: $AlCl_3$ и NaOH; $Al_2(SO_4)_3$ и $Ba(NO_3)_2$; $KAlO_2$ и HCl? Ответ мотивируйте. Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

5. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций следующих превращений:
$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow KAlO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow$
$\rightarrow Al_2O_3$.
6. Сколько миллилитров 54%-го раствора KOH (ρ = 1,59 г/мл) требуется для взаимодействия алюминия со щелочью, в результате которого получается 1 $м^3$ водорода и образуется $K[Al(OH)_4]$?
7. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций растворения гидроксида хрома (III) $Cr(OH)_3$ в растворах: H_2SO_4; NaOH. Сколько граммов $Na[Cr(OH)_4]$ образуется, если в реакцию вступает 32 г гидроксида натрия?

§ 6.4. Соли, их свойства и получение. Генетическая связь между важнейшими классами неорганических соединений

Физические свойства

Большинство солей — твердые вещества белого цвета: KNO_3, KCl, NaCl, $BaSO_4$ и др.

Некоторые соли имеют окраску. Например, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ — оранжевого, хромат калия K_2CrO_4 — желтого, сульфат никеля (II) $NiSO_4$ — зеленого, хлорид кобальта (III) $CoCl_3$ — розового, сульфид меди (II) CuS — черного цвета.

По растворимости в воде соли делятся на растворимые в воде (Р), малорастворимые в воде (М) и нерастворимые (Н).

Растворимость в воде важнейших солей указана в таблице растворимости.

Химические свойства

1. Растворимые соли в водных растворах диссоциируют на ионы:
   а) средние соли диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков:

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

$$NaCN \rightarrow Na^+ + CN^-$$

$$Ba(CH_3COO)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^-;$$

б) кислые соли диссоциируют на катионы металла и сложные анионы:

$$KHSO_3 \rightarrow K^+ + HSO_3^-$$

$$NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$$

$$Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-};$$

в) основные соли диссоциируют на сложные катионы и анионы кислотных остатков:

$$AlOH(CH_3COO)_2 \rightarrow AlOH^{2+} + 2CH_3COO^-$$

$$Al(OH)_2CH_3COO \rightarrow Al(OH)_2^+ + CH_3COO^-$$

2. Соли взаимодействуют с **металлами** с образованием новой соли и нового металла. Данный металл может вытеснять из растворов солей только те металлы, которые находятся правее его в электрохимическом ряду напряжений.

Me(1) + Соль(1) = Me(2) + Соль(2),

где Me(1) — более активный металл, чем Me(2). Например:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

$$Cu^{2+} + SO_4^{2} + Fe^0 = Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu^0$$

$$Cu^{2+} + Fe^0 = Fe^{2+} + Cu^0$$

Железо вытесняет медь из раствора соли меди, потому что железо — более активный металл, чем медь.

Важно отметить, что щелочные и щелочноземельные металлы, взаимодействуя с растворами солей, вытесняют водород из воды, но не восстанавливают ионы металлов. Поэтому для выделения металлов из растворов их солей эти металлы использовать нельзя.

3. Растворы солей взаимодействуют со **щелочами** с образованием новой соли и нового основания. Реакция возможна, если образующееся основание или образующаяся соль выпадают в осадок.

$$\textit{Раствор соли} + \textit{Раствор щелочи} = \textit{Новая соль} + \textit{Новое основание}$$

Например:

а) $FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl$

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow,$$

б) $K_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + 2KOH$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow$$

4. Соли взаимодействуют с **кислотами** с образованием новой более слабой кислоты или новой нерастворимой соли.

$$Соль + Кислота = Соль + Кислота$$

Например:

а) $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

б) $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$ ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$)

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

При взаимодействии соли с кислотой, образующей данную соль, получается кислая соль (это возможно в том случае, если соль образована многоосновной кислотой). Например:

а) $Na_2S + H,S = 2NaHS$

$$2Na^+ + S^{2-} + H_2S = 2Na^+ + 2HS^-$$

$$S^{2-} + H_2S = 2HS^-;$$

б) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$

(H_2CO_3)

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

5. Соли могут взаимодействовать **между собой** с образованием новых солей, если одна из солей выпадает в осадок.

$$Соль^I + Соль^{II} = Соль^{III} + Соль^{IV}$$

Например:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3$$

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- = AgCl\downarrow + K^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

6. Многие соли **разлагаются при нагревании**. Характер термического разложения различных солей обсуждается в разделах 7, 8. Ниже приводятся лишь отдельные примеры:

$$MgCO_3 \overset{t^\circ}{=} MgO + CO_2\uparrow$$

$$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

7. **Основные соли** взаимодействуют с **кислотами** с образованием средних солей и воды.

Основная соль + Кислота = Средняя соль + H_2O

Например:

а) $CuOHCl + HCl = CuCl_2 + H_2O$

$CuOH^+ + H^+ = Cu^{2+} + H_2O$;

б) $Fe(OH)_2NO_3 + HNO_3 = FeOH(NO_3)_2 + H_2O$

$Fe(OH)_2^+ + H^+ = FeOH^{2+} + H_2O$

$FeOH(NO_3)_2 + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_2O$

$FeOH^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + H_2O$

8. **Кислые соли** взаимодействуют с **растворимыми основаниями** (щелочами) с образованием средних солей и воды.

Кислая соль + Растворимое основание (щелочь) = = Средняя соль + H_2O

Например:

а) $NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$

$HSO_3^- + OH^- = SO_3^{2-} + H_2O$

б) $KH_2PO_4 + KOH = K_2HPO_4 + H_2O$

$H_2PO_4^- + OH^- = HPO_4^{2-} + H_2O$

$K_2HPO_4 + KOH = K_3PO_4 + H_2O$

$HPO_4^{2-} + OH^- = PO_4^{3-} + H_2O$

Получение солей

Все способы получения солей основаны на химических свойствах важнейших классов неорганических соединений. Десять классических способов получения солей представлены в табл. 25. Рассмотрим их на конкретных примерах (порядок рассмотрения соответствует номерам в таблице).

Таблица 25

Основные способы получения солей

	Неметалл	Кислотный оксид	Кислота	Соль
Металл	Соль (10)	—	Соль +... (8)	Соль + металл (9)
Основный оксид	—	Соль (4)	Соль + вода (3)	—
Основание	—	Соль + вода (2)	Соль + вода (1)	Соль + основание (5)
Соль	—	—	Соль + кислота (6)	Соль + соль (7)

1. Взаимодействие оснований с кислотами:

Основание + *Кислота* = *Соль* + *Вода*

Например:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$$

2. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:

Основание + *Кислотный оксид* = *Соль* + *Вода*

Например:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$
$$2NH_4OH + SO_3 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

3. Взаимодействие основных оксидов с кислотами:

Основный оксид + *Кислота* = *Соль* + *Вода*

Например:

$$BaO + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O$$
$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

4. Взаимодействие основных оксидов с кислотными оксидами:

Основный оксид + *Кислотный оксид* = *Соль*

Например:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$
$$ZnO + SO_3 = ZnSO_4$$

5. Взаимодействие растворимых оснований (щелочей) с солями:

Раствор щелочи + Раствор соли = Соль + Основание

Например:

$$3NaOH + FeCl_3 = 3NaCl + Fe(OH)_3 \downarrow$$

$$Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaOH$$

6. Взаимодействие солей с кислотами:

Соль + Кислота = Соль + Кислота

Например:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl \downarrow + HNO_3$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$$

7. Взаимодействие двух солей между собой.

$$Соль^{I} + Соль^{II} = Соль^{III} + Соль^{IV}$$

Например:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3$$

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

8. Взаимодействие металлов с кислотами:

$$Me + Кислота = Соль + H_2 \uparrow$$

Водород выделяется при взаимодействии металлов со всеми кислотами, кроме азотной кислоты HNO_3 и концентрированной серной кислоты H_2SO_4.

Например:

$$Mg + H_2SO_3 = MgSO_3 + H_2 \uparrow$$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

9. Взаимодействие металлов с растворами солей:

Me(1) + Раствор соли (1) = Раствор соли (2) + Me(2)

Me(1) должен быть более активным металлом, чем Me(2).

Например:

$$Cu + HgCl_2 = CuCl_2 + Hg$$

$$Zn + Cu(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Cu$$

10. Взаимодействие металлов с неметаллами

$$Me + HeMe = Соль$$

Например:

$$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} CuCl_2$$

$$Fe + S \xrightarrow{t^\circ} FeS$$

Кроме этих общих способов получения солей возможны и некоторые частные способы:

1. Взаимодействие металлов, оксиды и гидроксиды которых являются амфотерными, с растворами щелочей:

$$Me + Растворимое\ основание\ (щелочь) = Соль + H_2 \uparrow$$

Например:

$$Zn + 2NaOH = \underset{\text{цинкат натрия}}{Na_2ZnO_2} + H_2 \uparrow$$

Или с учетом гидратации цинката натрия:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \uparrow$$

2. Сплавление солей с некоторыми кислотными оксидами:

$$Соль + Кислотный\ оксид \xrightarrow{t^\circ} Соль + Кислотный\ оксид$$

Например:

$$K_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} K_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

3. Взаимодействие растворимых оснований (щелочей) с галогенами:

$$Cl_2 + 2KOH \xrightarrow{\text{на холоду}} KCl + KClO + H_2O$$

$$3Cl_2 + 6K0H \xrightarrow{t^\circ} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$$

4. Взаимодействие галогенидов с галогенами:

$$Соль + Hal_2(1) = Соль + Hal_2(2)$$

$Hal_2(1)$ — более активный, чем $Hal_2(2)$.

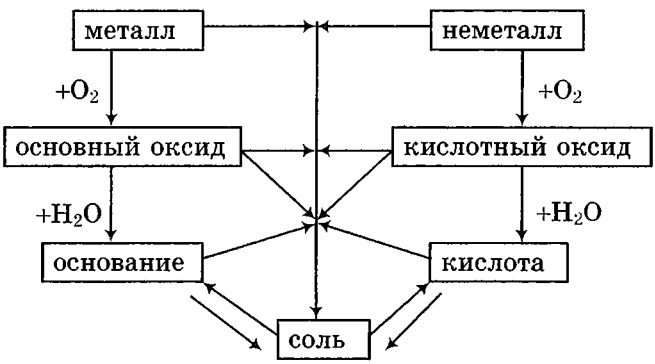
Окислительная активность галогенов уменьшается в ряду: F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

$$2NaI + Br_2 = 2NaBr + I_2$$

Генетическая связь между важнейшими классами неорганических соединений

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется **генетической.** Представленная ниже схема иллюстрирует эту связь:



Выполнение типового упражнения

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeOH(NO_3)_2 \rightarrow \rightarrow Fe(NO_3)_3$$

Решение:

1. Получим оксид железа (III):

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

2. Действуя на оксид железа (III) серной кислотой, получим сульфат железа (III):

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-} = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$

3. Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ получим, действуя на раствор соли раствором щелочи:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$$

$$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6Na^+ + 6OH^- = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6Na^+ + 3SO_4^{2-}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$$

4. Чтобы получить основную соль, подействуем на $Fe(OH)_3$ азотной кислотой, взятой в количестве, достаточном для замены двух гидроксидных групп на кислотные остатки, т. е. на один моль $Fe(OH)_3$ — два моля HNO_3:

$$Fe(OH)_3 + 2HNO_3 = FeOH(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 2H^+ + 2NO_3^- = FeOH^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 2H^+ = FeOH^{2+} + 2H_2O$$

5. Для получения нормальной соли к основной соли прибавим необходимое количество кислоты (на один моль $FeOH(NO_3)_2$ — один моль HNO_3):

$$FeOH(NO_3)_2 + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_2O$$

$$FeOH^{2+} + 2NO_3^- + H^+ + NO_3^- = Fe^{3+} + 3NO_3^- + H_2O$$

$$FeOH^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + H_2O$$

Вопросы для контроля

1. Какие физические свойства солей вы знаете?
2. Как разделяются соли по растворимости в воде?
3. Как диссоциируют в воде нормальные соли?
4. Как диссоциируют в воде кислые соли?
5. Как диссоциируют в воде основные соли?
6. Как взаимодействуют соли с металлами? Приведите примеры.
7. Как взаимодействуют соли с кислотами, со щелочами? Приведите примеры.
8. Как взаимодействуют соли друг с другом? Приведите примеры.

9. Какие способы получения солей вы знаете?
10. Что называется генетической связью между классами неорганических соединений?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: $Ni(NO_3)_2$, K_2S, $NaHSO_3$, Na_2HPO_4.
2. Составьте формулы основных хлоридов железа (III) и уравнения реакций (в молекулярном и ионном виде) превращения этих солей в нормальную соль — хлорид железа (П1).
3. Составьте уравнения реакций получения кислых солей из сернистой кислоты и гидроксидов натрия и бария.
4. Составьте уравнения реакций получения солей:
   а) гидроксохлорида бария
   б) гидроксосульфата железа (III)
   из соответствующих кислот и оснований
5. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

6. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnOHCl \rightarrow ZnCl_2$$

7. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2Cl \rightarrow AlCl_3$$

8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Cu \rightarrow CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO$$

9. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Na \rightarrow NaOH \begin{cases} \nearrow Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \\ \searrow NaCl \rightarrow AgCl \end{cases}$$

10. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$$

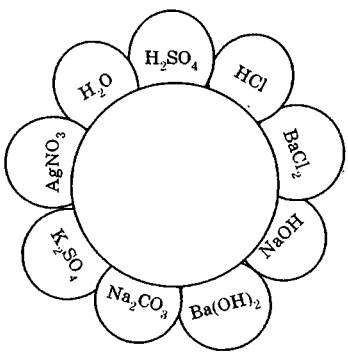
11. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuOHNO_3 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4$$

12. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$$P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 \rightarrow Na_3PO_4$$

13. Даны известняк $CaCO_3$ и соляная кислота. Не расходуя никаких других веществ, получите не менее 11 новых веществ, в том числе 4 простых. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их протекания.
14. Соедините стрелками «лепестки ромашки», которые могут взаимодействовать друг с другом. Напишите уравнения соответствующих реакций.



15. 1,563 г смеси хлорида железа (III) и хлорида алюминия растворили в воде и прибавили раствор гидроксида калия в избытке. Выпавший осадок отфильтровали, промыли и прокалили. Масса его оказалась равной 0,640 г. Что представляет собой осадок после прокаливания? Вычислить состав исходной смеси солей в массовых долях.
16. После погружения железной пластины в 100 мл 14,5% раствора $CuSO_4$ (плотность раствора 1,10 г/см^3) масса пластины увеличилась на 0,391 г. Сколько граммов железа вступило в реакцию? Какова массовая доля $CuSO_4$ в растворе после завершения реакции?
17. Имеется смесь Na_2S, Na_2SO_4 и NaCl массой 20 г. Смесь растворили в воде и разделили на две равные части. К одной части раствора добавили избыток сульфата меди (II). Образовался осадок массой 4,8 г. При добавлении к другой части раствора избытка $BaCl_2$ образовался осадок массой 4,66 г. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

Тест № 9
по теме: «Свойства и получение оксидов, оснований, кислот и солей»

(Число правильных ответов — 11)

Вариант I

1. С какими из следующих веществ может реагировать оксид серы (VI)?
   Ⓐ NaCl Ⓑ Na_2O
   Ⓑ HNO_3 Ⓖ $Ca(OH)_2$
2. С какими из следующих веществ может взаимодействовать оксид цинка?
   Ⓐ H_2O Ⓑ KOH
   Ⓑ H_2SO_4 Ⓖ $Al_2(SO_4)_3$
3. При взаимодействии каких двух веществ происходит реакция нейтрализации?
   Ⓐ $NaCl + AgNO_3$ Ⓑ $Fe(OH)_3 + H_2SO_4$
   Ⓑ $NaOH + HNO_3$ Ⓖ $BaCl_2 + H_2SO_4$
4. С какими металлами может взаимодействовать раствор хлорида меди (II)?
   Ⓐ Zn Ⓑ Hg
   Ⓑ Fe Ⓖ Ag
5. Какая кислота образуется при взаимодействии оксида фосфора (III) с водой?
   Ⓐ H_3PO_4 Ⓑ $H_4P_2O_7$
   Ⓑ HPO_3 Ⓖ H_3PO_3
6. Какой газ выделяется при взаимодействии разбавленной серной кислоты с железом?
   Ⓐ H_2S Ⓑ H_2
   Ⓑ SO_2 Ⓖ SO_3
7. Растворы каких двух солей взаимодействуют друг с другом?
   Ⓐ Na_2SO_4 и KCl Ⓑ K_2SO_4 и $BaCl_2$
   Ⓑ Na_2SO_4 и NH_4Cl Ⓖ CH_3COONa и $Cu(NO_3)_2$

Вариант II

1. С какими из следующих веществ может реагировать оксид азота (III)?

   А) $CaCl_2$ Б) H_2O

   В) H_2SO_4 Г) KOH

2. С какими из следующих веществ может взаимодействовать оксид натрия?

   А) H_2O Б) BaO

   В) HNO_3 Г) $BaSO_4$

3. При взаимодействии каких двух веществ происходит реакция нейтрализации?

   А) $Fe_2O_3 + HCl$ Б) $Fe(OH)_3 + HCl$

   В) $FeCl_3 + HSCN$ Г) $Fe + HCl$

4. С какими металлами может взаимодействовать раствор нитрата свинца (II)?

   А) Hg Б) Zn

   В) Ag Г) Fe

5. Какая кислота может образоваться при взаимодействии оксида фосфора (V) с водой?

   А) H_3PO_2 Б) HPO_2

   В) H_3PO_3 Г) HPO_3

6. С какими из металлов может взаимодействовать соляная кислота?

   А) Mg Б) Cu

   В) Pt Г) Ag

7. Растворы каких двух солей взаимодействуют друг с другом?

   А) Na_2SO_4 и KCl Б) Na_2SO_4 и $Ba(NO_3)_2$

   В) $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2CO_3$ Г) NaCl и KBr

§ 6.5. Понятие о двойных солях и комплексных соединениях

Кроме рассмотренных выше нормальных (средних), кислых и основных солей существуют также двойные и комплексные соли. Например: двойные соли — $KAl(SO_4)_2$, $NH_4Fe(SO_4)_z$; комплексные — $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Al(OH)_6]$.

Такие соли образуются при соединении нейтральных молекул разных веществ друг с другом:

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = 2KAl(SO_4)_2;$$

$$(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = (NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 =$$

$$= 2NH_4Fe(SO_4)_2;$$

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4;$$

$$3KCN + Fe(CN)_3 = K_3[Fe(CN)_6];$$

$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$$

Двойные соли отличаются от комплексных характером диссоциации в водных растворах. Двойные соли диссоциируют в одну ступень на катионы обоих металлов (или катион аммония) и анионы кислотного остатка:

$$KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-};$$

$$NH_4Fe(SO_4)_2 \rightarrow NH_4^+ + Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Комплексные соли при диссоциации образуют сложные комплексные ионы, которые довольно устойчивы в водных растворах:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Теорию строения комплексных соединений разработал швейцарский химик А. Вернер.

Согласно теории А. Вернера в центре молекулы комплексного соединения находится центральный **ион-комплексообразователь.** Ионами-комплексообразователями являются ионы металлов. Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы *d*-элементов.

Вокруг центрального иона-комплексообразователя находятся противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называются **лига́ндами,** или **адде́ндами** (табл. 26).

Таблица 26

Типы комплексных соединений

Лиганды	Название комплексных соединений	Примеры
Гидроксид-ионы OH^-	Гидроксокомплексы	$Na_2[Zn(OH)_4]$
Анионы кислотных остатков: CN^-, NO_2^-, Cl^-, I^-, Br^- и др.	Ацидокомплексы	$K_4[Fe(CN)_6]$ $K_2[HgI_4]$ $Na_3[Co(NO_2)_6]$
Нейтральные молекулы: NH_3, H_2O	Аммиакаты Аквокомплексы	$[Ag(NH_3)_2]Cl$ $[Al(H_2O)_6]Cl_3$

Ион-комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую обозначают квадратными скобками. Число лигандов (аддендов), которые координируются вокруг центрального иона-комплексообразователя, называется **координационным числом.** Наиболее характерные координационные числа для ионов различных металлов приведены ниже:

Координационное число	Ионы-комплексообразователи
2	Cu^+, Ag^+, Au^+
4	Cu^{2+}, Co^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Al^{3+}
6	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Pt^{4+}, Pb^{4+}, Cr^{3+}

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексообразователя и лигандов. Если лигандами являются электронейтральные молекулы, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя.

Комплексный ион-катион	Комплексный ион-анион	Комплекс электронейтральная молекула
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$
$[CoBr(NH_3)_5]^{2+}$	$[Al(OH)_6]^{3-}$	$[Pt(NH_3)_4Br_2]^0$

Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, образуют **внешнюю сферу.** Если комплексный ион — катион, то во внешней сфере находятся анионы:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}SO_4^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$.

Если комплексный ион — анион, то во внешней сфере находятся катионы. Катионами обычно являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов или катион аммония:

$K_4[Fe(CN)_6]$, $Na[Ag(CN)_2]$, $NH_4[AuCl_4]$.

Номенклатура комплексных соединений

Названия солей, содержащих комплексный катион, и солей, содержащих комплексный анион, отличаются по своей структуре.

1. *Соль содержит комплексный катион*

Первым называют анион соли (сульфат, фосфат, хлорид и др.). Затем называют входящие во внутреннюю сферу лиганды-анионы с окончанием на «о» (OH^- — гидроксо, Cl^- — хлоро, NO_2^- — нитро и т. д.). После этого называют лиганды, представляющие собой нейтральные полярные молекулы (NH_3 — «аммин», H_2O — «акво»). Если одинаковых лигандов во внутренней сфере комплекса больше одного, то их количество указывают греческими числительными (2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса и т.д.).

Последним называют центральный ион-комплексообразователь, причем металлы называют в русской транскрипции.

Если центральный атом имеет переменную валентность, ее указывают римской цифрой в скобках после названия комплексообразователя.

Например:

$[Ag^{I}(NH_3)_2]Cl$ — хлорид диаммин серебра (I),

$[Cu^{II}(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетрааммин меди (II),

$[Co^{III}(NH_3)_4Cl_2]Cl$ — хлорид дихлоротетрааммин кобальта (III).

2. *Соль содержит комплексный анион*

Сначала называют лиганды-анионы, затем молекулярные лиганды с окончанием «о», указывая количество их греческими числительными. Затем называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с прибавлением суффикса «ат». Валентность центрального иона (если это необходимо) отмечается римскими цифрами в скобках после названия элемента. Последним называют катион, находящийся во внешней сфере (русское название элемента в родительном падеже). Число катионов в названии соли не указывается. Например:

$K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия,

$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия,

$Na[Al(OH)_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия.

Значение комплексных соединений

В живых организмах комплексные соединения выполняют специфические функции в обмене веществ. Огромна роль природных комплексных соединений в процессах фотосинтеза, биологического окисления, дыхания и в ферментативном катализе.

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 для контроля

1. Как образуются двойные соли и комплексные соединения?
2. Чем отличаются комплексные соединения от двойных солей?
3. Как диссоциируют комплексные соединения и двойные соли в водных растворах? Приведите примеры.

4. Что такое ион-комплексообразователь? Какие ионы могут выполнять роль комплексообразователя?
5. Что такое лиганды (адденды)? Приведите примеры.
6. Как классифицируются комплексные соединения? Поясните на примерах.
7. Что такое координационное число? Для каких ионов характерны координационные числа 2, 4, 6? Приведите примеры.
8. Как рассчитать заряд комплексного иона? Поясните на примерах.
9. Какое значение имеют комплексные соединения?

Упражнения для самостоятельной работы

1. К какому типу солей относятся: $K_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$? Какова степень окисления железа в этих соединениях?
2. Определите степень окисления иона-комплексообразователя в следующих комплексных ионах: $[Ni(NH_3)_5Cl]^+$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$, $[AuCl_4]^-$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.
3. Укажите величину и знак заряда комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях: $K[AlCl_4]$, $H_3[AlF_6]$, $H[BF_4]$, $[PtCl(NH_3)_5]Cl$, $[Co(H_2O)_6](NO_2)_3$.
4. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$? Как диссоциируют эти комплексные соединения в водных растворах?
5. Укажите величину и знак заряда комплексных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $K[Ag(CN)_2]$, $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих соединениях? Напишите уравнения диссоциации этих комплексных соединений.
6. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $K[Ag(CN)_2]$? Напишите уравнения диссоциации этих комплексных соединений.
7. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций обмена между $Na_3[Co(CN)_6]$ и $FeSO_4$, имея в виду, что образующаяся комплексная соль нерастворима в воде.

Раздел 7

МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Из всех известных химических элементов более 80 являются металлами. Большинство неорганических соединений — это соединения металлов. В данном разделе рассматриваются общая характеристика металлов, а также свойства некоторых наиболее важных металлов и образуемых ими соединений.

К числу этих металлов относятся, в частности, щелочные и щелочноземельные металлы, проявляющие наибольшую химическую активность и образующие соединения, наиболее типичные для металлов. Интерес к ним обусловлен и тем, что их соединения играют важную роль в биологических процессах.

Среди рассматриваемых металлов есть и алюминий, который имеет важное значение как в практическом, так и в теоретическом плане, так как он является примером металлов, образующих амфотерные соединения.

Разумеется, здесь обсуждаются также свойства железа — металла, играющего огромную роль в разных отраслях промышленности и являющегося в живых организмах одним из микроэлементов, который входит в состав ряда ферментов, а также гемоглобина и других веществ.

С точки зрения влияния степени окисления металла на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства его соединений одним из типичных примеров являются соединения хрома, поэтому они также являются предметом изучения в данном разделе.

Представителями *d*-элементов IV периода, кроме железа и хрома, являются также марганец и медь, некоторые соединения которых имеют широкое практическое применение. Они также рассматриваются здесь.

В этот же раздел включены две темы, связанные с электрохимией: «Электрохимический ряд напряжений металлов» и «Электролиз». Эти темы могут рассматриваться в разделе, посвященном окислительно-восстановительным реакциям, так как все электрохимические процессы по своей сути являются окислительно-восстановительными (этой логикой руководствуются авторы многих учебников). Однако вполне оправдано рассмотрение этих тем и в данном разделе, поскольку знание первой из них необходимо при изучении свойств металлов, а второй — при обсуждении способов их получения.

§ 7.1. Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов)

При погружении металлической пластины (электрода) в раствор соли данного металла может происходить один из двух процессов:

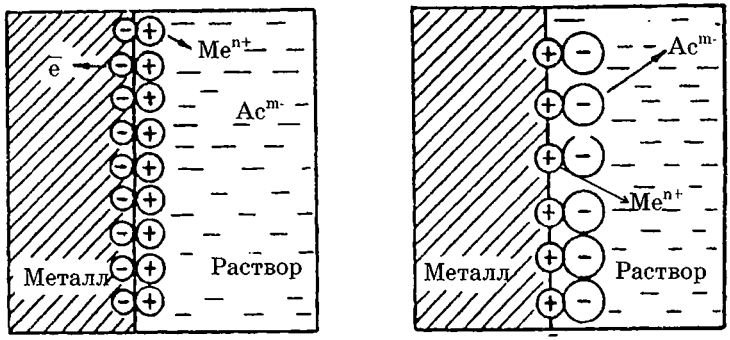
1. Если металл является активным восстановителем (т. е. легко теряет электроны), то под действием диполей воды, содержащихся в растворе, некоторая часть атомов металла оставляет свои электроны на электроде и в виде гидратированных ионов переходит в раствор:

$$Me^0 + mH_2O \rightarrow \underset{\text{в растворе}}{Me^{n+} \cdot mH_2O} + \underset{\text{на электроде}}{ne^-}$$

Или без учета гидратации ионов:

$$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$$

В результате этого процесса окисления металлическая пластинка заряжается отрицательно, а катионы металла притягиваются к ней, и поэтому прилегающий к пластинке слой раствора заряжается положительно. Таким образом на границе металл — раствор возникает **двойной электрический слой** (ДЭС), как это показано на рис. 23, *а*.



а *б*

Рис. 23. Образование двойного электрического слоя на границе металл — раствор его соли Me_mAc_n: *а* — в результате перехода ионов металла в раствор; *б* — в результате перехода ионов металла из раствора

2. 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:

$$Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$$

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. 23, *б*. Таким образом, и в этом случае возникает ДЭС.

Разность потенциалов, возникающая в двойном электрическом слое на границе металл — раствор, называется **электродным потенциалом.**

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода (металла) невозможно. Поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю.

Потенциал каждого электрода (металла) зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, температуры.

● **Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом при стандартных условиях называется стандартным электродным потенциалом металла (E^0).**

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраического значения их стандартного электродного потенциала, составляют **электрохимический ряд напряжений** (ряд стандартных электродных потенциалов), представленный в табл. 27.

Электродные потенциалы щелочных и щелочноземельных металлов рассчитываются теоретически, так как эти металлы в водных растворах взаимодействуют с водой.

Значение электродного потенциала количественно характеризует способность металла отдавать электроны, т. е. его восстановительные свойства (химическую активность металла). В этом ряду восстановительная активность металлов в водных растворах сверху вниз уменьшается: металлы, стоящие в начале ряда, легко отдают электроны и превращаются в положительно заряженные ионы; металлы, стоящие в конце ряда, с трудом отдают электроны. И наоборот, окислительная способность катионов металлов сверху вниз увеличивается.

Металлический литий Li — самый сильный восстановитель, а золото Au — самый слабый. Ион золота Au^{3+} — самый сильный окислитель, ион лития Li^+ — самый слабый.

На основании ряда напряжений можно сделать некоторые важные заключения о химической активности металлов.

1. Каждый металл вытесняет из солей другие металлы, имеющие бóльшие значения стандартных электродных потенциалов, т. е. являющиеся менее сильными восстановителями.

2. Металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше нуля (т. е. потенциала стандартного водородного электрода), способны вытеснять водород из кислот.
3. Металлы, имеющие очень низкие значения стандартного электродного потенциала, т. е. являющиеся сильными восстановителями (от лития до натрия), в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

Таблица 27

Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Электродная реакция	E°,В
Li	$Li \rightleftarrows Li^{+} + \bar{e}$	−3,05
K	$K \rightleftarrows K^{+} + \bar{e}$	−2,92
Ba	$Ba \rightleftarrows Ba^{2+} + 2\bar{e}$	−2,90
Sr	$Sr \rightleftarrows Sr^{2+} + 2\bar{e}$	−2,89
Ca	$Ca \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\bar{e}$	−2,87
Na	$Na \rightleftarrows Na^{+} + \bar{e}$	−2,71
Mg	$Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2\bar{e}$	−2,36
Al	$Al \rightleftarrows Al^{3+} + 3\bar{e}$	−1,66
Mn	$Mn \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\bar{e}$	−1,18
Zn	$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\bar{e}$	−0,76
Cr	$Cr \rightleftarrows Cr^{3+} + 3\bar{e}$	−0,74
Fe	$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\bar{e}$	−0,44
Cd	$Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2\bar{e}$	−0,40
Co	$Co \rightleftarrows Co^{2+} + 2\bar{e}$	−0,28
Ni	$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2\bar{e}$	−0,25
Sn	$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2\bar{e}$	−0,14
Pb	$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\bar{e}$	−0,13
Fe	$Fe \rightleftarrows Fe^{3+} + 3\bar{e}$	−0,04
H	$H_2 \rightleftarrows 2H^{+} + 2\bar{e}$	0,00
Cu	$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\bar{e}$	+0,34

Металл	Электродная реакция	E°,В
Hg	$2Hg \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2\bar{e}$	+0,79
Ag	$Ag \rightleftarrows Ag^{+} + \bar{e}$	+0,80
Hg	$Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2\bar{e}$	+0,85
Pt	$Pt \rightleftarrows Pt^{2+} + 2\bar{e}$	+ 1,20
Au	$Au \rightleftarrows Au^{3+} + 3\bar{e}$	+ 1,50

Положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не вполне соответствует их положению в периодической системе. Это объясняется тем, что при измерении электродных потенциалов учитывается 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 ПС, Na — более активный металл, чем Li. Однако $E^0_{Li} < E^0_{Na}$, 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 ($Li + mH_2O \rightarrow Li^+ \cdot mH_2O + \bar{e}$) является энергетически более выгодным, чем процесс образования гидратированных ионов натрия.

Вопросы для контроля

1. В результате каких процессов на границе «электрод—раствор» образуется двойной электрический слой?
2. Что такое электродный потенциал?
3. Что такое стандартные электродные потенциалы металлов?
4. Потенциал какого электрода принимают равным нулю и используют в качестве электрода сравнения при измерении электродных потенциалов различных металлов?
5. От чего зависит электродный потенциал металла?
6. На основе чего составлен электрохимический ряд напряжений металлов?

7. Что характеризует электрохимический ряд напряжений металлов?
8. Какой металл является самым сильным восстановителем?
9. Ионы какого металла являются самыми сильными окислителями?
10. Почему положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не вполне соответствует их положению в периодической системе?

Упражнения для самостоятельной работы

1. Какой металл в следующем ряду является наиболее активным: Fe, Zn, Mn, K, Au? Почему?
2. Ионы какого металла обладают наибольшими окислительными свойствами: Cr^{3+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Ag^{+}?
3. Какие из следующих реакций возможны:
   а) $Zn + HCl \rightarrow$;
   б) $Hg + \underset{\text{разб.}}{H_2SO_4} \rightarrow$;
   в) $Cu + NiSO_4 \rightarrow$;
   г) $Sn + CuCl_2 \rightarrow$;
   д) $Zn + NaCl \rightarrow$;
   е) $Ag + H_3PO_4 \rightarrow$;
   ж) $Al + AuCl_3 \rightarrow$;
   з) $Cu + HgCl_2 \rightarrow$?
   Допишите уравнения реакций, возможных в водных растворах.
4. Какие продукты получатся в результате взаимодействия металлического алюминия:
   а) с водным раствором $CuSO_4$,
   б) с водным раствором серной кислоты?
   Напишите уравнения реакций.
5. Какие продукты получатся в результате реакции металлического цинка с водным раствором сульфата никеля (II)? Является ли эта реакция окислительно-восстановительной? Почему?

§ 7.2. Электролиз

Если в раствор или расплав электролита опустить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы электролита будут двигаться к электродам: катионы → к катоду (отрицательно заряженному элек-

троду), анионы → к аноду (положительно заряженному электроду) (рис. 24).

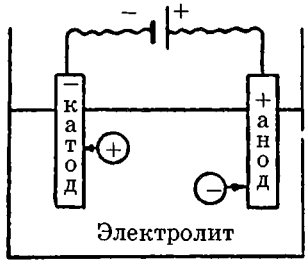


Рис. 24. Схема движения ионов в растворе или расплаве электролита под действием электрического тока

На катоде **катионы** принимают электроны и **восстанавливаются.** На аноде **анионы** отдают электроны и **окисляются.**

В теоретическом плане простейшим примером электролиза является электролиз расплавов.

Рассмотрим процесс электролиза расплава NaCl (рис. 25).

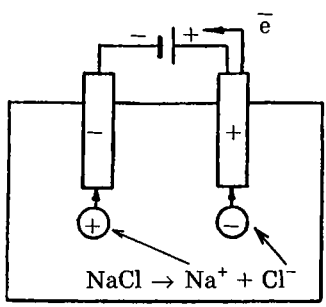


Рис. 25. Схема электролиза расплава хлорида натрия

В расплаве хлорид натрия диссоциирует на ионы:

$$NaCl \xrightarrow{t^\circ} Na^+ + Cl^-.$$

Под действием электрического поля катионы Na^+ движутся к катоду и принимают от него электроны:

$Na^+ + \bar{e} = Na^0$ — процесс восстановления.

Анионы Cl^- движутся к аноду и отдают электроны:

$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2^0$ — процесс окисления.

Составим суммарное уравнение процесса электролиза:

$$\begin{array}{l|l} 2 & Na^+ + e^- = Na^0 \\ 1 & 2Cl^- - 2e^- = Cl_2^0 \end{array}$$

$$2Na^+ + 2Cl^- = 2Na^0 + Cl_2^0$$

или:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2Na + Cl_2\uparrow$$

На катоде выделяется металлический натрий, на аноде — газообразный хлор.

Электролиз является окислительно-восстановительной реакцией: на катоде всегда идет процесс восстановления, на аноде — процесс окисления.

● **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 расплавов и электролиз растворов отличаются друг от друга.

В растворе соли кроме ионов металла и кислотного остатка присутствуют молекулы воды и ионы H^+, OH^- — продукты диссоциации H_2O. Поэтому при рассмотрении реакций на электродах необходимо учитывать возможность участия молекул H_2O в электролизе.

Для определения результатов электролиза **водных растворов** существуют следующие правила:

Процесс на катоде не зависит от материала катода, а зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений:

1. Если катион электролита находится в начале ряда напряжений (по Al включительно), то на катоде идет процесс восстановления воды (выделяется $H_2\uparrow$):

$$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$$

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 того металла, который имеет наибольшее алгебраическое значение электродного потенциала.

Рассмотренные правила сведены в табл. 28.

Таблица 28

Катодные процессы в водных растворах солей

Электрохимический ряд напряжений металлов			
Li, K, Ca, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb	H_2	Cu, Hg, Ag, Pt, Au
Me^{n+}— не восстанавливаются $2H_2O + 2\bar{e} =$ $= H_2\uparrow + 2OH^-$	$Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$ и $2H_2O + 2\bar{e} =$ $= H_2\uparrow + 2OH^-$		$Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$

Процесс на аноде зависит от материала анода и от природы аниона:

1. Если анод растворимый (железо, медь, цинк, серебро и все металлы, которые окисляются в процессе электролиза), то независимо от природы аниона всегда идет окисление металла анода.
2. Если анод нерастворимый, т. е. инертный (уголь, графит, платина, золото), то:
   а) при электролизе растворов солей бескислородных кислот (кроме фторидов) на аноде идет процесс окисления аниона;
   б) при электролизе растворов солей оксокислот и фторидов на аноде идет процесс окисления воды (выделяется кислород); анион не окисляется,

остается в растворе. При электролизе растворов щелочей идет окисление гидроксид-ионов.

Анионы по их способности окисляться располагаются в следующем порядке:

$$I^-;\ Br^-;\ S^{2-};\ Cl^-;\ OH^-;\ SO_4^{2-};\ NO_3^-;\ F^-$$

восстановительная активность уменьшается

Рассмотренные правила сведены в табл. 29.

Таблица 29

Анодные процессы в водных растворах

Анод	Кислотный остаток Ac^{m-}	
	бескислородный	кислородсодержащий
Нерастворимый	Окисление аниона (кроме фторидов) $Ac^m - m\bar{e} = Ac^0$	В щелочной среде: $4OH^- - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 2H_2O$; в кислой, нейтральной средах: $2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$
Растворимый	Окисление металла анода $Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$	

Электролиз широко используют в промышленности для выделения и очистки металлов, получения щелочей, хлора, водорода. Алюминий, магний, натрий, кадмий получают только электролизом. Очистку меди, никеля, свинца проводят целиком электрохимическим методом. Важной отраслью применения электролиза является защита металлов от коррозии; при этом электрохимическим методом на поверхность металлических изделий наносится тонкий слой другого металла (хрома, серебра, меди, никеля, золота), устойчивого к коррозии.

Типовая задача № 1.

Написать уравнения электролиза раствора KCl, если:

а) анод нерастворимый; б) анод растворимый (медный).

Решение.

а) Анод нерастворимый

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

катод (−):	анод (+):
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$	$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2^0\uparrow$

Суммарное ионное уравнение:

$$2H_2O + 2Cl^- = H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2OH^-$$

Суммарное молекулярное уравнение:

$$2KCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + \underbrace{2KOH}_{\substack{\text{вторичный продукт электролиза (в катодном пространстве)}}}$$

б) Анод растворимый (медный)

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

анод (+):	катод (−):
$Cu^0 - 2e = Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + 2e = Cu^0$

перенос ионов меди с анода на катод и выделение чистой меди на катоде

Концентрация KCl в растворе не меняется.

Суммарное уравнение электролиза с растворимым анодом написать нельзя.

Типовая задача № 2.

Написать схему электролиза $ZnCl_2$ с угольными электродами.

Решение:

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$

катод (−):	анод (+):
$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn^0$	$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$
$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$	

Суммарное уравнение реакции в данном примере написать нельзя, так как неизвестно, какая часть общего количества электричества идет на восстановление воды, а какая — на восстановление ионов цинка.

Типовая задача № 3.

Написать уравнение реакции электролиза водного раствора, содержащего смесь $Cu(NO_3)_2$ и $AgNO_3$, с инертными электродами.

Решение:

$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_3^-$$

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

катод (−):	анод (+):
возможны процессы $Ag^+ + \bar{e} = Ag^0$ $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$	$2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$
В первую очередь будут восстанавливаться катионы серебра (см. ряд напряжений). После практически полного осаждения их из раствора начнется восстановление Cu^{2+}	Вторичный продукт электролиза в анодном пространстве — азотная кислота HNO_3

Суммарные уравнения процессов, проходящих в растворе:
ионные:

$$4Ag^+ + 2H_2O = 4Ag^0 + O_2\uparrow + 4H^+$$
$$2Cu^{2+} + 2H_2O = 2Cu^0 + O_2\uparrow + 4H^+$$

молекулярные:

$$4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag + O_2\uparrow + 4HNO_3$$
$$2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O = 2Cu + O_2\uparrow + 4HNO_3$$

Типовая задача № 4.
Написать уравнение реакции электролиза раствора NaOH.

Решение:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

катод (−):	анод (+):
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$	$4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$

Суммарное уравнение:

$$\underline{4H_2O} + \underline{4OH^-} = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow + \underline{4OH^-} + \underline{2H_2O},$$
$$2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Вопросы для контроля

1. Что называется электролизом?
2. Какой электрод называют катодом, какой — анодом?
3. Какие процессы протекают на катоде, на аноде?
4. Чем отличается электролиз расплавов от электролиза водных растворов?

5. Какие металлы можно получить при электролизе расплавов и нельзя получить при электролизе водных растворов их солей?
6. Для каких металлов характер катодных процессов при электролизе растворов и расплавов их солей одинаков?
7. Окисляются ли на аноде анионы оксокислот при электролизе водных растворов соответствующих кислот и образуемых ими солей?
8. Может ли растворяться катод при электролизе?
9. Какие типы анодов вы знаете?
10. Будет ли растворяться при электролизе анод: из железа, графита, платины, меди?

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Напишите уравнения электролиза водных растворов йодида калия, нитрата кальция с инертными электродами.
2. Напишите уравнения электролиза расплава и водного раствора хлорида бария. Чем отличаются эти процессы?
3. Составьте уравнения электролиза водных растворов следующих солей (электроды графитовые):
   а) K_3PO_4, б) $Zn(NO_3)_2$, в) MnI_2, г) $PtSO_4$, д) $SnBr_2$.
4. Составьте уравнения электролиза водных растворов следующих веществ (анод нерастворимый):
   а) $Ba(OH)_2$, б) $SrCl_2$, в) HCl, г) ZnF_2, д) HF, е) $Cr(NO_3)_3$, ж) $AuCl_3$, з) $CoSO_4$, и) H_2SO_4.
5. Составьте уравнения электролиза водного раствора $AgNO_3$:
   а) с медными электродами, б) с графитовыми электродами. Чем отличаются процессы? Почему?
6. В каких случаях при электролизе на катоде выделяется водород? Приведите примеры с уравнениями реакций.
7. В каких случаях при электролизе на аноде выделяется кислород? Приведите примеры с уравнениями реакций.

§ 7.3. Общая характеристика металлов

Как известно, все химические элементы и образуемые ими простые вещества делятся на металлы и неметаллы.

Так как в периодах и группах периодической системы Д. И. Менделеева существуют закономерности в изменении металлических и неметаллических свойств элементов, можно достаточно определенно указать положение элементов-металлов и элементов-неметаллов

в периодической системе. Если провести диагональ (табл. 30) от элемента бора B (порядковый номер 5) до элемента астата At (порядковый номер 85), то слева от этой диагонали в периодической системе все элементы являются металлами, а справа от нее элементы побочных подгрупп являются металлами, а элементы главных подгрупп — неметаллами. Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Al, Ti, Ga, Ge, Sb, Te, As, Nb), обладают двойственными свойствами: в некоторых своих соединениях ведут себя как металлы; в некоторых — проявляют свойства неметаллов.

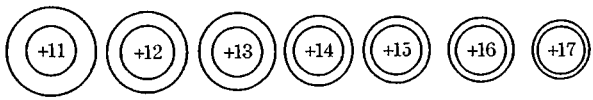
Все *s*-элементы (кроме H и He), *d*-элементы (все элементы побочных подгрупп) и *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды) являются металлами. Среди *p*-элементов есть и металлы, и неметаллы, число элементов-металлов увеличивается с увеличением номера периода.

Деление элементов на металлы и неметаллы объясняется различием в строении атомов. Рассмотрим, например, строение атомов элементов 3-го периода:

Таблица 30

Положение элементов-металлов и неметаллов в периодической системе

<table>
<tr><th>Группы / Периоды</th><th>I</th><th>II</th><th>III</th><th>IV</th><th>V</th><th>VI</th><th>VII</th><th>VIII</th></tr>
<tr><td>1</td><td colspan="2" rowspan="2"></td><td colspan="3" rowspan="2"></td><td colspan="3">Элементы главных</td></tr>
<tr><td>2</td><td colspan="2">Все</td><td colspan="2">B Бор</td><td colspan="3">подгрупп являются</td></tr>
<tr><td>3</td><td colspan="2">элементы</td><td>Al</td><td></td><td></td><td colspan="3">неметаллами</td></tr>
<tr><td rowspan="2">4</td><td colspan="2" rowspan="2">являются</td><td rowspan="2"></td><td>Ti</td><td rowspan="2"></td><td colspan="3" rowspan="2">Элементы побочных</td></tr>
<tr><td>Ga</td><td>Ge</td><td>As</td></tr>
<tr><td rowspan="2">5</td><td colspan="2" rowspan="2">металлами</td><td rowspan="2"></td><td rowspan="2"></td><td>Nb</td><td rowspan="2"></td><td colspan="2" rowspan="2">подгрупп</td></tr>
<tr><td>Sb</td><td>Te</td></tr>
<tr><td>6</td><td colspan="2"></td><td></td><td></td><td></td><td>At</td><td colspan="2">являются</td></tr>
<tr><td>7</td><td colspan="2"></td><td></td><td></td><td></td><td>Астат</td><td colspan="2">металлами</td></tr>
</table>

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Радиус атома (нм)	0,19	0,16	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099
							
Число $\bar{e}$ на внешнем слое	1	2	3	4	5	6	7
Электроотрицательность (ЭО)	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Слева направо:

а) радиус атомов уменьшается;

б) заряд ядра увеличивается;

в) электроотрицательность увеличивается;

г) число электронов на внешнем слое увеличивается;

д) прочность связи внешних электронов с ядром увеличивается;

е) способность атомов отдавать электроны уменьшается.

Поэтому:

Na Mg Al Si P S Cl

металлы неметаллы

Атомы большинства металлов на внешнем электронном слое имеют от 1 до 3 электронов. Исключение: атомы германия Ge, олова Sn, свинца Pb на внешнем электронном слое имеют четыре электрона, атомы сурьмы Sb, висмута Bi — пять, атомы полония Po — шесть. Атомы металлов имеют меньший заряд ядра и больший радиус (размер) по сравнению с атомами неметаллов данного периода. Поэтому прочность связи внешних электронов с ядром в атомах металлов небольшая. Атомы металлов легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы.

Простые вещества, которые образуют элементы-металлы, при обычных условиях являются твердыми

кристаллическими веществами (кроме ртути). Кристаллическая решетка металлов образуется за счет металлической связи (см. § 3.9). Имеющиеся между узлами кристаллической решетки свободные электроны могут переносить теплоту и электрический ток, что является причиной главных физических свойств металлов — высокой электро- и теплопроводности.

Физические свойства металлов

1. Все металлы — твердые вещества (исключение — ртуть).
2. Для всех металлов характерны металлический блеск и непрозрачность.
3. Все металлы — проводники теплоты и электрического тока. Металлы, характеризующиеся высокой электрической проводимостью, обладают и высокой теплопроводностью.
4. Важными свойствами металлов являются их пластичность, упругость, прочность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь.

По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Так, калий, натрий — мягкие металлы (их можно резать ножом); хром — самый твердый металл (царапает стекло).

Температуры плавления и плотности металлов также изменяются в широких пределах. Самый легкоплавкий металл — ртуть ($t^\circ_{\text{пл.}} = -38{,}9^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий — вольфрам ($t^\circ_{\text{пл.}} = 3380^\circ\text{C}$). Плотность лития — 0,59 г/см^3, осмия — 22,48 г/см^3.

Металлы отличаются своим отношением к магнитным полям и делятся на три группы:

— ферромагнитные металлы способны намагничиваться под действием слабых магнитных полей (железо, кобальт, никель, гадолиний);

— парамагнитные металлы проявляют слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан, почти все лантаноиды);

— диамагнитные металлы не притягиваются к магниту, даже слегка отталкиваются от него (олово, медь, висмут).

Химические свойства металлов

Как уже было сказано, атомы металлов более или менее легко отдают электроны, т. е. окисляются:

$$Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+} \text{ (или: } Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-).$$

(металл) (ион металла)

Энергия, которая необходима для отрыва электрона от атома и превращения его в положительно заряженный ион, называется **энергией ионизации.** Металлы характеризуются небольшими величинами энергий ионизации.

Атомы металлов не могут присоединять электроны. Поэтому металлы во всех химических реакциях являются ***восстановителями*** и в соединениях имеют только положительные степени окисления. Восстановительная активность различных металлов неодинакова. В периодах слева направо восстановительная активность металлов уменьшается; в главных подгруппах сверху вниз — увеличивается. Восстановительная активность металлов в химических реакциях, которые протекают в водных растворах различных веществ, характеризуется положением металлов в ***электрохимическом ряду напряжений металлов.***

Металлы являются восстановителями и вступают в химические реакции с различными **окислителями.**

1. **Взаимодействие с простыми веществами-неметаллами:**

а) с **галогенами** металлы образуют соли — **галогениды,** например:

$Mg + Cl_2 = MgCl_2$ — хлорид магния,

$Zn + Br_2 = ZnBr_2$ — бромид цинка;

б) с **кислородом** металлы образуют **оксиды,** например:

$4Na + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2Na_2O$ — оксид натрия,

$2Cu + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2CuO$ — оксид меди (II);

в) с **серой** металлы образуют соли — **сульфиды,** например:

$Fe + S \overset{t^\circ}{=} FeS$ сульфид железа (II):

г) с **водородом** самые активные металлы образуют **гидриды**, например:

$Ca + H_2 = CaH_2$ гидрид кальция;

д) с **углеродом** многие металлы образуют **карбиды**, например:

$Ca + 2C \overset{t^\circ}{=} CaC_2$ карбид кальция.

2. **Взаимодействие со сложными веществами:**

а) металлы, находящиеся в начале ряда напряжений (от Li до Na), при обычных условиях вытесняют **водород** из **воды** и образуют **щелочи**, например:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow;$$

б) металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с разбавленными **кислотами** (HCl, H_2SO_4 и др.), в результате чего образуются соли и выделяется **водород**, например:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow;$$

в) металлы взаимодействуют с **растворами солей менее активных металлов**, в результате чего образуется **соль более активного металла, а менее активный металл выделяется в свободном виде**, например:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

Характер оксидов и гидроксидов металлов

Наиболее **активные металлы** образуют оксиды, которые являются **типичными основными оксидами**, например: Na_2O, CaO, BaO и др. Гидраты этих оксидов (гидроксиды) являются сильными основаниями (щелочами), например: NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и др.

Оксиды и гидроксиды **некоторых металлов** (Zn, Al и др.) являются **амфотерными.**

Металлы, имеющие переменную степень окисления, образуют несколько оксидов и гидроксидов, характер которых зависит от степени окисления металла.

Общие способы получения металлов

Большинство металлов встречаются в природе в виде различных соединений (оксиды, сульфиды, сульфаты, хлориды, карбонаты, фосфаты, нитраты и др.). Только наименее активные металлы встречаются в природе и в свободном виде (самородные металлы): Au, Pt, Ag, Hg и др.

Получение металлов из их соединений — это задача **металлургии.**

Любой металлургический процесс является **процессом восстановления ионов металла** с помощью различных восстановителей, в результате которого получаются металлы в свободном виде.

В зависимости от способа проведения металлургического процесса различают пирометаллургию, гидрометаллургию и электрометаллургию.

Пирометаллургия — это получение металлов из их соединений при высоких температурах с помощью различных восстановителей: углерода, оксида углерода (II), водорода, металлов (алюминия, магния) и др. Например:

$$FeO + C \xrightarrow{t^\circ} Fe + CO$$

$$Fe_3O_4 + 4CO \xrightarrow{t^\circ} 3Fe + 4CO_2$$

$$WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} W + 3H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 2Cr$$

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} Ti + 2MgCl_2$$

Гидрометаллургия — это способ получения металлов, который состоит из двух процессов: 1) природное соединение металла (обычно оксид) растворяется в кислоте, в результате чего получается раствор соли металла; 2) из полученного раствора данный металл вытесняется более активным металлом. Например:

1) $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$
2) $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$

Электрометаллургия — это получение металлов при электролизе растворов или расплавов их соединений. Роль восстановителя в процессе электролиза играет электрический ток.

Коррозия металлов

● **Коррозия — это самопроизвольный процесс разрушения металлов при взаимодействии их с окружающей средой** (кислородом, углекислым газом, сернистым газом, водой).

По механизму коррозию делят на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия — это взаимодействие металлов с сухими газами или жидкостями, которые не проводят электрический ток (бензин, керосин и др.). Этой коррозии подвергаются детали и узлы двигателей, газовых турбин, ракетных установок. Химическая коррозия встречается и в процессе обработки металлов при высоких температурах. Например:

$$2\overset{0}{Fe} + 2H_2S + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+2}{Fe}S + 2H_2O$$

$$2\overset{0}{Fe} + 3SO_2 + 3O_2 \overset{t^\circ}{=} \overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3$$

Эти процессы являются окислительно-восстановительными реакциями, в которых обмен электронами совершается между металлом (восстановителем) и окислителем (например, кислородом).

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки, например:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

Если пленка прочно связана с металлом и не имеет механических повреждений, то она защищает металл от дальнейшего окисления. Такие защитные пленки имеются у хрома, цинка, никеля, алюминия. У железа она пористая, легко отделяется от поверхности и поэтому не способна защитить металл от разрушения.

Электрохимическая коррозия — это разрушение металла, который находится в контакте с другим ме-

таллом в присутствии воды или раствора электролита. В основе электрохимической коррозии лежат процессы, аналогичные тем, которые протекают в гальванических элементах. Как правило, металлы содержат включения различных примесей, и поэтому на поверхности металлов образуется множество гальванических элементов.

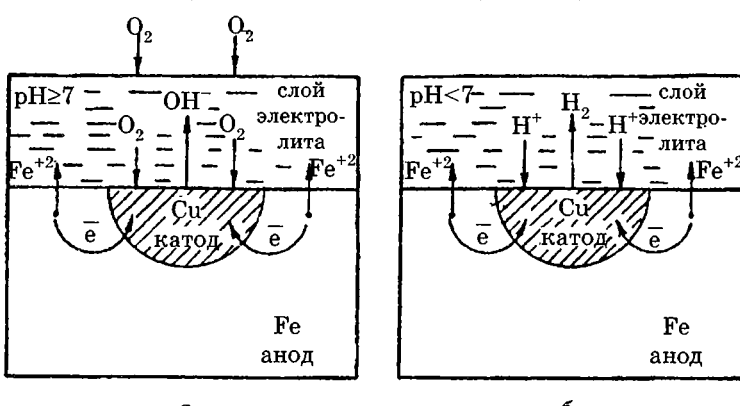
Рассмотрим разрушение железного образца в присутствии примесей меди. На железе, как более активном металле (имеющем более низкий стандартный электродный потенциал), при соприкосновении с электролитом происходят процессы растворения (окисления) металла и переход его катионов в слой электролита:

$$Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$$

Таким образом, железная пластинка служит анодом.

Поток электронов перемещается к меди — металлу с меньшей химической активностью (имеющему более высокий стандартный электродный потенциал); на медных участках создается избыточное количество электронов. Таким образом, медные участки представляют собой катод — на них возможны процессы восстановления.

В зависимости от кислотности среды электролита на катоде восстанавливаются или кислород (растворенный в электролите) или ионы водорода (рис. 26):



а *б*

Рис. 26. Схема электрохимической коррозии: *а* — с кислородной деполяризацией; *б* — с водородной деполяризацией

pH ≥ 7

катод (Cu): $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$,

pH ≤ 7

катод (Cu): $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

Электрохимическая коррозия, при которой катодным процессом является восстановление молекул кислорода, называется коррозией с **кислородной деполяризацией.** Электрохимическая коррозия, при которой катодным процессом является восстановление ионов водорода, называется коррозией с **водородной деполяризацией.**

В случае коррозии с кислородной деполяризацией в слое электролита катионы железа взаимодействуют с гидроксид-ионами:

$$Fe^{+2} + 2OH^- = Fe(OH)_2,$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3,$$

что приводит к образованию ржавчины, состоящей в основном из $Fe(OH)_3$, а также продукта его разложения FeO(OH).

В случае коррозии с водородной деполяризацией катионы Fe^{2+} взаимодействуют с соответствующими анионами с образованием солей.

Электрохимическая коррозия представляет собой окислительно-восстановительный процесс, который происходит в средах, проводящих ток (в отличие от химической коррозии). Растворенный кислород и ионы водорода — важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию. Электролитом может служить морская вода, природная вода, конденсированная влага и т. д.

Коррозия наносит большой ущерб народному хозяйству. Поэтому с коррозией ведут борьбу. Существуют следующие методы **защиты металлов от коррозии:**

1. Исключение контакта металла с атмосферой и электролитами. Это может быть достигнуто нанесением **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.

Сплавы

Металлы в чистом виде применяют реже, чем их сплавы. Это объясняется тем, что сплавы часто обладают более ценными техническими свойствами, чем чистые металлы. Изготовление сплавов основано на способности металлов в расплавленном состоянии взаимно растворяться и смешиваться друг с другом.

По своему составу и строению сплавы бывают различными. Важнейшими из них являются:

1. **Механическая смесь металлов.** Охлажденный расплав представляет собой смесь очень мелких кристаллов отдельных металлов (например, Pb + Sb).
2. **Твердые растворы.** При охлаждении расплава образуются однородные кристаллы. В узлах их кристаллических решеток находятся атомы различных металлов (например, Cu + Ni).
3. **Интерметаллические соединения.** При взаимном растворении металлов их атомы реагируют между собой, образуя химические соединения. В таких соединениях металлы чаще всего не проявляют валентность, характерную для них в соединениях с неметаллами (например: Cu_3Zn, Zn_3Hg, Ag_2Zn_5).

В состав сплавов могут входить и неметаллы (углерод, бор и др.).

Способность металлов в расплавленном состоянии не только механически смешиваться, но и образовывать между собой (и атомами неметаллов) различные соединения — одна из главных причин, объясняющая, почему сплавы по физическим свойствам сильно отличаются от свойств составляющих их металлов. Например: температуры плавления натрия и калия соответственно равны 97,5°С и 62,3°С. Сплав, состоящий из 56% (масс.) Na и 44% (масс.) К, плавится при 19°С.

Сплав, полученный из монокарбида вольфрама WC и кобальта — «победит» — по твердости сравним с алмазом.

В настоящее время в технике применяют большое число различных сплавов, обладающих заранее заданными свойствами. Для их получения используют более 40 химических элементов в разнообразных сочетаниях и количественных соотношениях.

Некоторые широко используемые сплавы

Сталь — сплав железа и углерода, добавки: Mn, Cr, Ni, Si, P, S.

Бронза — сплав меди с оловом, добавки: Zn, Pb, Al, Mn, P, Si.

Латунь — сплав меди с цинком, добавки: Sn, Mn, Al, Pb, Si.

Мельхиор — сплав меди с никелем.

Дюралюминий — сплав алюминия с медью (~3—5%), марганцем (~1%), магнием (~1%).

Амальгамы — сплавы металлов, содержащие ртуть.

В медицине применяют различные металлы и сплавы. Иглы для наложения искусственного пневмоторакса изготавливают из платины, проволочные скобки для различных сшивающих аппаратов — из тантала, некоторые глазные инструменты — из серебра.

Сталь, содержащая 18% хрома, 9% никеля, 1% тантала, используется для изготовления зубных коронок, игл, стерилизаторов и т. д.

Вопросы для контроля

1. Где расположены элементы-металлы в периодической системе?
2. К каким электронным семействам относятся элементы-металлы?
3. Сколько электронов имеют атомы металлов на внешнем электронном слое?
4. Каково строение кристаллических решеток металлов?
5. Что называется металлической связью?
6. Какими физическими свойствами характеризуются металлы?
7. Что называется энергией ионизации?
8. Почему атомы металлов в химических реакциях являются восстановителями?
9. Какие химические свойства характерны для металлов?
10. Что такое коррозия? Какие виды коррозии вы знаете?
11. Что лежит в основе электрохимической коррозии?
12. Что такое электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией? С водородной деполяризацией?
13. На каком свойстве металлов основано изготовление сплавов?
14. Как различаются сплавы по своему строению?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. С растворами каких из указанных солей: $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $AgNO_3$, $Al_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, $NiSO_4$, KCl, $NaNO_3$) $Hg(NO_3)_2$ — может реагировать железо? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
2. При взаимодействии 8 г смеси железа и магния с соляной кислотой выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Сколько граммов железа и магния содержалось в смеси?
3. При обработке 8 г смеси магния и оксида магния соляной кислотой выделилось 5,6 л водорода (н. у.). Какова массовая доля (в %) магния в исходной смеси?
4. Составьте уравнения реакций восстановления:
   а) меди из оксида меди (II) углеродом и оксидом углерода (II);
   б) кадмия из оксида кадмия и марганца из оксида марганца (IV) водородом;
   в) железа из оксида железа (III) и хрома из оксида хрома (III) алюминием.
5. Какой объем (при н. у.) оксида углерода (II) необходим для полного восстановления 320 г оксида железа (III)?

6. Сколько граммов алюминия необходимо взять для получения 78 г хрома из его оксида (Cr_2O_3)?
7. Между какими из попарно взятых веществ произойдет химическая реакция? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах:
   а) Cu и HCl,
   б) Cu и $Hg(NO_3)_2$,
   в) Zn и $Pb(NO_3)_2$,
   г) Cu и Ag_2SO_4,
   д) Fe и $ZnCl_2$,
   е) Ag и $AuCl_3$,
   ж) Hg и H_2SO_4 (р),
   з) Mg и $SnCl_2$,
   и) Cu и $FeSO_4$,
   к) Al и $CuSO_4$,
   л) Zn и $MgCl_2$,
   м) Fe и $CaCl_2$,
   н) Ag и H_2SO_4 (р),
   о) Zn и HCl.
8. Для защиты железа от коррозии его покрывают слоем олова (луженое железо) или слоем цинка (оцинкованное железо). Какие процессы будут происходить при нарушении защитного покрытия в луженом и оцинкованном железе в случае коррозии:
   а) с водородной деполяризацией; б) с кислородной деполяризацией?

§ 7.4. Металлы главных подгрупп I и II групп. Жесткость воды

К металлам главной подгруппы I группы относятся: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr.

Эти металлы называются **щелочными,** так как они и их оксиды при взаимодействии с водой образуют щелочи.

К металлам главной подгруппы II группы относятся: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra. Последние четыре элемента (Ca, Sr, Ba, Ra) называют **щелочноземельными металлами,** так как их гидроксиды $Me(OH)_2$ обладают щелочными свойствами, а их оксиды MeO по своей тугоплавкости

сходны с оксидами тяжелых металлов, называвшимися раньше «землями». По своим свойствам бериллий напоминает алюминий, а магний похож на литий (проявление **диагонального сходства** элементов в периодической системе).

Щелочные и щелочноземельные металлы относятся к *s*-элементам. На внешнем электронном слое у атомов щелочных металлов один *s*-электрон (ns^1); у атомов бериллия, магния и щелочноземельных металлов — два *s*-электрона (ns^2). Сверху вниз в подгруппах этих элементов радиусы атомов увеличиваются, энергия ионизации уменьшается, способность отдавать электроны с внешнего слоя увеличивается, поэтому восстановительная способность тоже увеличивается.

Металлы рассматриваемых подгрупп в свободном состоянии в природе не встречаются, так как они химически очень активны. Они находятся в природе только в виде соединений. Ионы щелочных металлов входят в состав многих растворимых минералов:

$NaCl$ — каменная (поваренная) соль;

$NaCl \cdot KCl$ — сильвинит;

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — мирабилит (глауберова соль).

Ионы щелочноземельных металлов встречаются в природе в виде малорастворимых соединений:

$CaCO_3$ — мел, известняк, мрамор; $BaSO_4$ — барит;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс; $SrCO_3$ — стронционит;

$Ca_3(PO_4)_2$ — фосфорит и др.

Магний входит в состав ~200 минералов. Важнейшие из них: доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, магнезит $MgCO_3$.

Физические свойства

Все металлы главных подгрупп I и II групп серебристо-белого цвета, хорошо проводят тепло и электрический ток. Щелочные металлы имеют низкие температуры плавления (температуры плавления уменьшаются в подгруппе сверху вниз от 180°C у Li до 28°C у Cs); низкую плотность ($\rho_{Li} = 0{,}534$ г/см^3; $\rho_{Cs} = 1{,}87$ г/см^3). Температуры плавления и плотности металлов II группы выше, чем у щелочных металлов ($t^\circ_{пл.}(Be) = 1287$°C, $\rho_{Be} = 1{,}85$ г/см^3, $t^\circ_{пл.}(Ba) = 710$°C, $\rho_{Ba} = 3{,}50$ г/см^3).

Плотность металлов сверху вниз по группе увеличивается, а температуры плавления уменьшаются.

Получение

Рассматриваемые металлы получают электролизом расплавленных солей, чаще всего хлоридов, или щелочей (щелочные металлы):

$$NaCl \xrightarrow{700^\circ} Na^+ + Cl^-;$$

Катод: $Na^+ + 1\bar{e} \rightarrow Na^0$

Анод: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$ $\quad 2NaCl \xrightarrow[\text{(расплав)}]{\text{эл. ток}} 2Na + Cl_2\uparrow$

$$NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na^+ + OH^-$$

Катод: $Na^+ + 1\bar{e} \rightarrow Na^0$

Анод: $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2$

$$4NaOH \xrightarrow[\text{(расплав)}]{\text{эл. ток}} 4Na^0 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

$$CaCl_2 \xrightarrow{t^\circ} Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Катод: $Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Ca^0$ $\quad CaCl_2 \xrightarrow[\text{(расплав)}]{\text{эл. ток}} Ca^0 + Cl_2^0\uparrow$

Анод: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0\uparrow$

Стронций и барий чаще всего получают алюмотермическим методом:

$$4SrO + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3Sr + \underset{\text{Метаалюминат стронция}}{Sr(AlO_2)_2}$$

$$4BaO + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3Ba + \underset{\text{Метаалюминат стронция}}{Ba(AlO_2)_2}$$

Химические свойства

Щелочные и щелочноземельные металлы — это самые активные металлы и сильные восстановители. Во всех химических реакциях они легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. В соединениях преобладает ионная связь.

Химические свойства щелочных и щелочноземельных металлов рассмотрим на примере натрия и кальция.

I. Взаимодействие натрия и кальция с неметаллами

1. Взаимодействие с кислородом

$2Na + O_2 = Na_2O_2$
Пероксид натрия (основной продукт)

$2Ca + O_2 = 2CaO$
Оксид кальция (основной продукт)

$4Na + O_2 = 2Na_2O$
Оксид натрия (побочный продукт)

$Ca + O_2 = CaO_2$,
Пероксид кальция (побочный продукт)

2. С галогенами образуются галогениды

$2Na + Cl_2 = 2NaCl$
Хлорид натрия

$Ca + Cl_2 = CaCl_2$
Хлорид кальция

$2Na + Br_2 = 2NaBr$
Бромид натрия

$Ca + Br_2 = CaBr_2$
Бромид кальция

3. С серой образуются сульфиды

$2Na + S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S$
Сульфид натрия

$Ca + S \xrightarrow{t^\circ} CaS$
Сульфид кальция

4. С водородом образуются гидриды

$2Na + H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2NaH$
Гидрид натрия

$Ca + H_2 \xrightarrow{t^\circ} CaH_2$
Гидрид кальция

Гидриды натрия и кальция разлагаются водой с образованием щелочи и свободного водорода:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$$

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

II. Взаимодействие натрия и кальция со сложными веществами

1. Взаимодействие с водой

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

2. Взаимодействие с разбавленными кислотами

$$2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2\uparrow$$

$$Ca + H_2SO_4(р) = CaSO_4 + H_2\uparrow$$

3. Взаимодействие с органическими галогенидами

Щелочные металлы, в частности натрий, взаимодействуют с органическими галогенидами. Эти реакции называются реакциями Вюрца, они будут подробно рассмотрены в ч. III «Органическая химия».

$$2Na + 2CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 + 2NaCl$$

Оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов являются типичными основными оксидами, они обладают всеми свойствами основных оксидов. Оксидам соответствуют сильные основания, растворимые в воде (щелочи), они обладают всеми свойствами оснований (табл. 31).

Таблица 31

Характеристика оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов

	Щелочные металлы	Щелочноземельные металлы
Степень окисления	+ 1	+2
Оксиды	Твердые вещества белого цвета Me_2O	 MeO
Гидроксиды	Твердые вещества белого цвета MeOH	 $Me(OH)_2$
Образование гидроксидов	$2Me + 2H_2O =$ $= 2MeOH + H_2\uparrow$ $Me_2O + H_2O =$ $= 2MeOH$	$Me + 2H_2O =$ $= Me(OH)_2 + H_2\uparrow$ $MeO + H_2O =$ $= Me(OH)_2$

$$LiOH,\ NaOH,\ KOH,\ RbOH,\ CsOH \longrightarrow$$

$$Ca(OH)_2,\ Sr(OH)_2,\ Ba(OH)_2 \longrightarrow$$

Растворимость в воде и сила оснований увеличиваются в направлении, указанном стрелками.

Соли щелочных и щелочноземельных металлов

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде (исключение: некоторые соли лития). Хлориды, бромиды, нитраты щелочноземельных металлов также хорошо растворяются в воде. Сульфаты, карбонаты, фосфаты этих металлов — малорастворимые или практически не растворимые в воде вещества.

Растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов, образованных слабыми кислотами, имеют щелочной характер среды вследствие их гидролиза:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH.$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-; \qquad pH > 7$$

Соли щелочных и щелочноземельных металлов, образованные сильными кислотами (NaCl, $Ca(NO_3)_2$ и др.), не гидролизуются. Соли и другие соединения щелочных и щелочноземельных металлов изменяют окраску пламени (см. Приложение № 2).

Жесткость воды

● **Жесткость воды — это совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}.**

Один из возможных их источников — горные породы (известняки, доломиты), которые растворяются в результате контакта с природной водой.

Анионами растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} могут быть гидрокарбонат-ионы HCO_3^-, сульфат-ионы SO_4^{2-} и реже хлорид-ионы Cl^-. Различают **временную (карбонатную) жесткость воды,** обусловленную наличием в воде гидрокарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$, и **постоянную жесткость воды,** обусловленную наличием в воде сульфатов кальция и магния $CaSO_4$, $MgSO_4$, хлоридов кальция и магния $CaCl_2$, $MgCl_2$ и других солей.



Жесткость воды количественно выражают числом ммоль эквивалентов (ммоль экв) ионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+}, содержащихся в 1 л воды (табл. 32). 1 ммоль экв/л жесткости воды соответствует содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+}.

Общая жесткость воды рассчитывается по формуле

$$Ж_{общ} = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16},$$

где $[Ca^{2+}]$ и $[Mg^{2+}]$ — концентрации ионов $[Ca^{2+}]$и $[Mg^{2+}]$ в мг/л.

Общая жесткость водопроводной воды в Ростове-на-Дону колеблется от 6,0 до 8,0 ммоль экв/л в зависимости от времени года. $Ж_{общ}$ воды в Черном море составляет 65,5 ммоль экв/л.

В жесткой воде плохо развариваются продукты питания, так как катионы кальция Ca^{2+} с белками пищи образуют нерастворимые соединения. В такой воде плохо завариваются чай, кофе. Постоянное употребление жесткой воды может привести к расслаблению желудка и отложению солей в организме человека. Употребление в пищу щавеля в районах с повышенным содержанием в воде ионов Ca^{2+} приводит к образованию в организме соли щавелевой кислоты — оксалата кальция CaC_2O_4, который трудно растворим в воде. В результате этого образуются камни в почках (мочекаменная болезнь).

Таблица 32

Характеристика воды по степени жесткости

Характеристика воды по жесткости	$Ж_{общ}$, ммоль экв/л
Очень мягкая вода	Не более 1,5
Мягкая вода	От 1,5 до 4,0
Вода средней жесткости	От 4,0 до 8,0
Жесткая вода	От 8,0 до 12,0
Очень жесткая вода	Свыше 12,0

В жесткой воде плохо мылится мыло, которое представляет собой натриевые соли высших карбоновых кислот, например стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$. При растворении мыла в жесткой воде образуются плохо растворимые в воде стеараты кальция и магния:

$$2C_{17}H_{35}COO^- + Ca^{2+} = (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow$$
$$2C_{17}H_{35}COO^- + Mg^{2+} = (C_{17}H_{35}COO)_2Mg\downarrow$$

Синтетические моющие средства содержат алкилсульфонаты — сложные эфиры высших спиртов и серной кислоты и обладают хорошими моющими свойствами даже в очень жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде.

Для устранения жесткости воды (ее умягчения) необходимо ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} перевести в осадок.

Временную (карбонатную) жесткость воды устраняют кипячением, так как при этом гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются, образуя карбонат кальция и гидроксид магния:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

Постоянную жесткость воды кипячением устранить нельзя.

Для устранения общей жесткости воды добавляют смесь гашеной извести $Ca(OH)_2$ и соды Na_2CO_3 (известково-содовый способ). При этом временная жесткость воды устраняется гашеной известью:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca^{2+} + 2OH^- = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O,$$

$$Mg^{2+} + 2HCO_3^- + 2Ca^{2+} + 2OH^- =$$
$$= Mg(OH)_2\downarrow + 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O,$$

а постоянная — содой:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$
$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3\downarrow$$

Современные способы умягчения воды основаны на применении катионитов (катионитный способ). **Катионитами** называются твердые вещества, содержащие в своем составе подвижные катионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Для устранения жесткости воды в качестве катионитов применяют алюмосиликаты, например $Na_2[Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O]$. Это соединение можно условно выразить формулой Na_2R, где R — это анион.

При пропускании жесткой воды через колонку, заполненную катионитом, происходит обмен катионов:

$$Na_2R + Ca^{2+} = 2Na^+ + CaR$$

$$Na_2R + Mg^{2+} = 2Na^+ + MgR$$

На катионите задерживаются катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, а в раствор переходят ионы Na^+; в результате этого процесса жесткость воды уменьшается.

Через некоторое время, когда бóльшая часть ионов Na^+ катионита обменяется на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, катионит необходимо регенерировать, т. е. восстановить первоначальные свойства. Для этого через катионообменные колонки пропускают насыщенный раствор хлорида натрия, при этом происходят обратные процессы:

$$CaR + 2Na^+ = Ca^{2+} + Na_2R$$

$$MgR + 2Na^+ = Mg^{2+} + Na_2R$$

После промывки катионит можно снова использовать для умягчения воды.

Биологическая роль и применение соединений щелочных и щелочноземельных металлов

Соединения щелочных и щелочноземельных металлов играют важную роль в жизнедеятельности организмов. Так, ионы натрия, калия, магния, кальция составляют в организме человека ~99% от общего содержания металлов.

Ион калия K^+ — основной внутриклеточный ион, в то время как ион натрия Na^+ — главный внеклеточный ион; их взаимодействие поддерживает жизненно важные процессы в клетках. В организме человека растворимые соли натрия: хлорид, фосфат, гидрокарбонат — входят в состав плазмы крови, лимфы. Ионы магния и кальция образуют комплексы с нуклеотидами (например, АТФ), связываясь с фосфатными группами, тем самым участвуют в терморегуляции организма. Кальций — основной элемент для образования и поддержания таких структур, как зубы, кости; минерал оксиапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ — основа костной ткани.

Кроме того, катионы кальция выступают как активаторы ряда внеклеточных ферментов, ослабляют действие на организм токсинов. Магний необходим для деятельности нервно-мышечного аппарата, при его недостатке наблюдается мышечное подергивание, остановка роста конечностей.

В медицинской практике широко используются соединения, образованные щелочными и щелочноземельными металлами. Некоторые из них:

0,9%-й раствор хлорида натрия NaCl — физиологический раствор, применяемый при большой потере крови;

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль — применяется как слабительное средство;

MgO — оксид магния — применяется в малых дозах как нейтрализующее средство при отравлении кислотами; входит в состав зубных порошков;

$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ — гидроксид-карбонат магния — применяется в качестве присыпки;

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — английская соль — применяется как слабительное средство;

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс — используется для наложения повязок при переломах костей.

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов необходимы и для нормальной жизнедеятельности растительных организмов. Например, хлорофилл содержит до 2% магния, отсутствие катионов калия приводит к гибели растений.

Для восполнения калия в почве обычно применяют **калийные удобрения.** Источником их получения служат соединения калия, распространенные в природе: сильвинит $NaCl \cdot KCl$, каинит $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, древесная и торфяная зола, содержащие поташ K_2CO_3.

Вопросы для контроля

1. Какие элементы относятся к щелочным металлам? Где в периодической системе находятся эти металлы?
2. Какие элементы составляют главную подгруппу II группы?
3. Какие элементы относятся к щелочноземельным металлам?
4. Какое строение имеют атомы щелочных и щелочноземельных металлов?
5. Как изменяется восстановительная способность металлов в главных подгруппах I и II групп сверху вниз?
6. Какие физические свойства имеют щелочные и щелочноземельные металлы?
7. Какие химические свойства характерны для щелочных и щелочноземельных металлов?
8. Какие оксиды образуют щелочные и щелочноземельные металлы и какие гидроксиды им соответствуют?
9. Опишите свойства солей щелочных и щелочноземельных металлов.
10. Как получают щелочные и щелочноземельные металлы?
11. Что такое жесткость воды? Чем она обусловлена?
12. В каких единицах выражается жесткость воды?
13. Какие вы знаете виды жесткости воды и способы их устранения?
14. Из чего складывается общая жесткость воды?

15. Опишите биологическую роль и применение соединений щелочных и щелочноземельных металлов.

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Сколько литров водорода (н. у.) образуется при взаимодействии 4,6 г натрия с водой?
2. Какая масса хлорида натрия необходима для приготовления 5 л физиологического раствора (ρ = 1,01 г/см^3)?
3. Определите молярную концентрацию физиологического раствора, если его плотность равна 1,01 г/см^3.
4. Сколько граммов кальция вступило в реакцию с водой, если в результате реакции получили 36 г гидроксида кальция?
5. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $Na_2O \rightarrow NaOH \begin{cases} \rightarrow NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaBr \\ \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu \end{cases}$;

б) $Na \rightarrow NaOH \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} Na_2S \xrightarrow{+H_2O} \\ \xrightarrow{+H_2O} NaHS \xrightarrow{+H_2O} \end{cases}$;

в) $Na \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow NaCl \rightarrow HCl \rightarrow AgCl$.

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \begin{cases} \rightarrow CaO \rightarrow CaCl_2 \\ \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \end{cases}$$

7. Какие из веществ можно использовать для устранения общей жесткости воды: NaOH, H_2SO_4, $CaCl_2$, Na_3PO_4, $CaSO_4$, известковая вода, Na_2CO_3? Запишите 2—3 уравнения соответствующих реакций (по своему выбору) в молекулярной и ионной формах.
8. Какую массу гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-го раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

Тест № 10
по теме: «Щелочные и щелочноземельные металлы и их соединения»

(Число правильных ответов — 12)

Вариант I

1. Какова электронная конфигурация атома кальция?

Ⓐ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ Ⓑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Ⓑ $1s^2 2s^2 2p^2$ Ⓖ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

2. С какими из следующих веществ реагирует кальций?

Ⓐ Cl_2 Ⓑ Na_2O

Ⓑ H_2O Ⓖ $NaCl$

3. С какими веществами реагирует гидроксид кальция?

Ⓐ $NaOH$ Ⓑ SO_2

Ⓑ Na_2O Ⓖ HCl

4. Какие из следующих солей подвергаются гидролизу?

Ⓐ $CaCl_2$ Ⓑ Na_2SO_3

Ⓑ $Ca(CH_3COO)_2$ Ⓖ $CaBr_2$

5. Какого состава осадок образуется при взаимодействии растворов солей Na_3PO_4 и $Ca(NO_3)_2$?

Ⓐ $NaNO_3$ Ⓑ $Ca(OH)_2$

Ⓑ $Ca_3(PO_4)_2$ Ⓖ Na_2HPO_4

6. Какие из указанных металлов являются щелочными?

Ⓐ Ca Ⓑ K Ⓑ Cu Ⓖ Li

7. Растворы каких из указанных веществ имеют щелочную реакцию среды (pH > 7)?

Ⓐ $Ba(OH)_2$ Ⓑ $CaCl_2$

Ⓑ $Ca(HCO_3)_2$ Ⓖ $Ba(NO_3)_2$

Вариант II

1. Чему равна сумма числа электронов на внешнем ($n = 3$) и предвнешнем ($n = 2$) электронных слоях в атоме натрия?

   А) 3 Б) 19

   В) 9 Г) 11

2. Какие из перечисленных металлов способны вытеснять водород из воды при комнатной температуре?

   А) медь Б) натрий

   В) железо Г) кальций

3. С какими из следующих веществ реагирует калий?

   А) Na_2O Б) S

   В) H_2O Г) $Ca(OH)_2$

4. С какими из следующих веществ реагирует гидроксид калия?

   А) CO_2 Б) NaCl

   В) HNO_3 Г) $Zn(OH)_2$

5. Какие из следующих солей подвергаются гидролизу?

   А) KCN Б) KNO_3

   В) K_2SO_4 Г) $Ca(NO_3)_2$

6. Какой осадок образуется при взаимодействии растворов солей $Ba(NO_3)_2$ и Na_2SO_4?

   А) $NaNO_3$ Б) $NaHSO_4$

   В) $Ba(HSO_4)_2$ Г) $BaSO_4$

7. Растворы каких из указанных веществ имеют щелочную реакцию среды (pH > 7)?

   А) $NaHCO_3$ В) NaCl

   В) NaOH Г) KNO_3

§ 7.5. Алюминий и его соединения

Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы

В главную подгруппу III группы входят элементы: бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl).

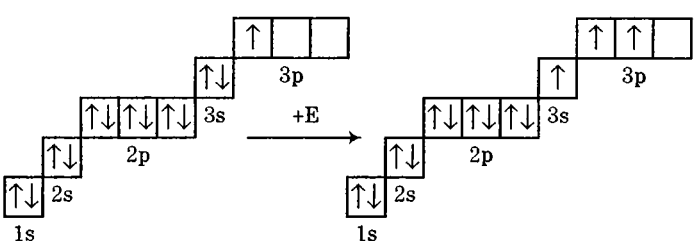
На внешнем электронном слое атомы этих элементов содержат три электрона (*...ns^2np^1*). Они являются *p*-элементами. У атомов элементов этой подгруппы сверху вниз радиусы увеличиваются, энергия ионизации уменьшается, способность отдавать электроны увеличивается, восстановительная способность увеличивается и металлические свойства усиливаются. В реакциях атомы этих элементов являются восстановителями, за исключением неметалла бора (B), он может быть и окислителем.

Все элементы этой подгруппы проявляют высшую степень окисления +3. Они образуют оксиды типа $Э_2O_3$ и гидроксиды $Э(OH)_3$, которые проявляют амфотерные свойства. Основные свойства оксидов и гидроксидов в подгруппе усиливаются сверху вниз, а кислотные свойства — ослабляются.

Наибольший интерес в этой подгруппе представляет алюминий.

АЛЮМИНИЙ

$^{27}_{13}Al$ +13 2 8 3 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$



Нормальное (основное) состояние атома алюминия

Возбужденное состояние атома алюминия

Как уже отмечалось, алюминий проявляет постоянную валентность III, соответствующую возбужденному состоянию атома.

Нахождение в природе

Алюминий — самый распространенный элемент-металл в природе. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. В свободном виде алюминия в природе нет. Важнейшие природные соединения: алюмосиликаты — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; бокситы — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, корунд — Al_2O_3, криолит — $Na_3[AlF_6]$ или $3NaF \cdot AlF_3$. Алюмосиликаты составляют бóльшую часть массы земной коры.

Получение

Алюминий получают электролизом оксида алюминия Al_2O_3 в расплаве криолита. Процесс электролиза в конечном итоге сводится к разложению Al_2O_3 электрическим током:

$$2Al_2O_3 \xrightarrow[\text{эл. ток}]{950^\circ C,\ Na_3[AlF_6]} 4Al + 3O_2\uparrow$$

Физические свойства

Алюминий — легкий, серебристо-белый, пластичный металл, хорошо проводит электрический ток и тепло. Температура плавления равна 660°С. Природный алюминий состоит из одного изотопа $^{27}_{13}Al$.

Химические свойства

Алюминий — металл. На внешнем электронном слое у атома алюминия три электрона в состоянии $...3s^23p^1$. В реакциях алюминий отдает эти электроны и превращается в положительно заряженный ион Al^{3+}. Алюминий — сильный восстановитель, он находится в левой части электрохимического ряда напряжений металлов.

Алюминий реагирует со многими простыми и сложными веществами.

I. Взаимодействие алюминия с простыми веществами

1. Алюминий легко соединяется с кислородом при комнатной температуре, при этом на поверхности алюминия образуется оксидная пленка (слой Al_2O_3). Эта пленка очень тонкая (~10^{-5} мм), но прочная. Она защищает алюминий от дальнейшего окисления, поэтому называется защитной пленкой.
   Порошок алюминия сгорает в пламени горелки:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

2. При взаимодействии с галогенами образуются галогениды:

$$2Al + 3Cl_2 = \underset{\text{Хлорид алюминия}}{2AlCl_3}$$

$$2Al + 3Br_2 = \underset{\text{Бромид алюминия}}{2AlBr_3}$$

3. При взаимодействии с серой образуется сульфид:

$$2Al + 3S \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Сульфид алюминия}}{Al_2S_3}$$

4. При взаимодействии с азотом при высокой температуре образуется нитрид:

$$2Al + N_2 = \underset{\text{Нитрид алюминия}}{2AlN}$$

5. При очень высокой температуре алюминий взаимодействует с углеродом и образует карбид:

$$4Al + 3C = \underset{\text{Карбид алюминия}}{Al_4C_3}$$

II. Взаимодействие алюминия со сложными веществами

1. Существуют способы удаления с поверхности алюминия оксидной пленки. Лишенный ее, он активно взаимодействует с водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

2. При высокой температуре алюминий реагирует с оксидами металлов, при этом образуется свободный металл и оксид алюминия. Взаимодействие алюминия при высокой температуре с оксидами металлов называется **алюминотермией**. Алюминотермию используют в металлургии для получения металлов:

$$2Al + Fe_2O_3 \overset{t^\circ}{=} 2Fe + Al_2O_3$$

3. Взаимодействие с разбавленными кислотами (HCl, H_2SO_4):

   а) $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

   $2Al^0 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2{}^0$;

   б) $2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

4. Взаимодействие с концентрированной серной кислотой при нагревании:

$$8Al + 15H_2SO_4 \overset{t^\circ}{=} 4Al_2(SO_4)_3 + 3H_2S\uparrow + 12H_2O$$

   На холоду алюминий не взаимодействует с концентрированной H_2SO_4, так как пассивируется ею.

5. С концетрированной азотной кислотой алюминий не реагирует. Она пассивирует алюминий. Поэтому концентрированную азотную кислоту хранят в алюминиевых емкостях. С разбавленной азотной кислотой алюминий реагирует с образованием оксида азота (II):

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

6. Взаимодействие алюминия со щелочами. Алюминий, как и другие металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, взаимодействует с растворами щелочей.

Рассмотрим механизм этого взаимодействия. Алюминий при обычных условиях, как уже было отмечено, покрыт защитной пленкой оксида Al_2O_3. При погружении алюминия в раствор щелочи эта пленка растворяется:

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

Освобожденный от защитной пленки алюминий, будучи активным металлом ($E^0_{Al} = -1{,}7$ В), взаимодействует с водой подобно щелочным и щелочноземельным металлам:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow \qquad (1)$$

Образовавшийся гидроксид алюминия, являясь амфотерным гидроксидом, взаимодействует со щелочью:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Складывая уравнения (1) и (2), получаем суммарное уравнение взаимодействия алюминия с раствором щелочи:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$

Соединения алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 — белое твердое вещество, не растворяется в воде, температура плавления 2050°С. Оксид алюминия проявляет амфотерные свойства и взаимодействует с кислотами и с основаниями:

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2OH^- = 2AlO_2^- + H_2O$$

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — белое твердое вещество, не растворяется в воде, обладает амфотерными свойствами. Гидроксид алюминия реагирует с кислотами и основаниями, т. е. $Al(OH)_3$ в зависимости от условий проявляет слабые основные или слабые кислотные свойства.

Взаимодействие гидроксида алюминия с кислотами:

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

Взаимодействие $Al(OH)_3$ со щелочами:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

или

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Тетрагидроксоалюминат натрия

$$Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^-$$

3. Термическое разложение гидроксида алюминия.

При высокой температуре $Al(OH)_3$ разлагается на оксид алюминия и воду:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3H_2O$$

Применение алюминия и его солей

Легкость алюминия и его сплавов и большая устойчивость по отношению к воздуху и воде обусловливают их применение в машиностроении, авиастроении, судостроении. Алюминиевой посудой широко пользуются в быту.

Некоторые соли алюминия применяют в медицине для лечения кожных заболеваний: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюмокалиевые квасцы: $(CH_3COO)_3Al$ — ацетат алюминия. Оксид алюминия Al_2O_3 используется в качестве адсорбента в хроматографии. Хлорид алюминия $AlCl_3$ применяется в качестве катализатора в органической химии. Сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ используется для очистки воды.

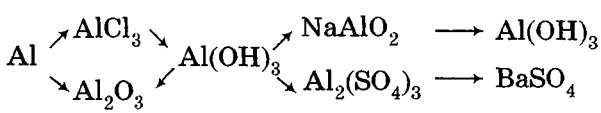
Вопросы для контроля

1. Дайте общую характеристику элементов главной подгруппы третьей группы.
2. Какие природные соединения алюминия вы знаете?

3. Каким способом получают алюминий? Напишите уравнение реакции.
4. Дайте характеристику свойств алюминия.
5. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с простыми веществами: хлором, бромом, серой, азотом, углеродом.
6. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия алюминия со сложными веществами: водой, оксидами, разбавленными кислотами HCl, H_2SO_4, HNO_3; с концентрированной H_2SO_4 (t°); с гидроксидом натрия.
7. Какие свойства имеют оксид и гидроксид алюминия? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.
8. Где применяются алюминий и его сплавы?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Сколько литров водорода образуется при взаимодействии 108 г алюминия с раствором гидроксида натрия (н. у.)?
2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно отличить друг от друга $AlCl_3$ и NaCl.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



4. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: $AlCl_3$ и $KAlO_2$. Укажите реакцию среды растворов этих солей
5. С какими из перечисленных веществ: NaOH, Na_2O, SO_3, H_2SO_4, Na_2SO_4 — реагируют Al_2O_3 и $Al(OH)_3$? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
6. 10 г смеси меди и алюминия обработали соляной кислотой, при этом выделилось 6,72 л водорода. Определите состав смеси.
7. 10 г смеси железа и алюминия обработали щелочью, при этом выделилось 6,72 л водорода. Определите состав смеси.
8. К раствору, содержащему хлорид алюминия массой 32 г, прилили раствор, содержащий сульфид калия массой 33 г. Какой осадок образуется? Определите массу осадка.

Тест № 11
по теме: «Алюминий и его соединения»
(Число правильных ответов — 13)

Вариант I

1. Какова электронная конфигурация атома алюминия?
   (А) $1s^2 2s^2 2p^1$ (Б) $1s^2 2s^2 2p^3$
   (В) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
2. С какими из указанных веществ реагирует алюминий?
   (А) CaO (Б) HCl (В) Cl_2 (Г) NaOH
3. С какими из указанных веществ реагирует гидроксид алюминия?
   (А) N_2 (Б) NaOH (В) H_2SO_4 (Г) H_2O
4. Какие вещества образуются при взаимодействии $Al(OH)_3$ и NaOH?
   (А) Na_2O (Б) Al_2O_3 (В) $NaAlO_2$ (Г) H_2O
5. Какие из указанных металлов являются более активными, чем алюминий?
   (А) Na (Б) Cu (В) Ca (Г) Fe
6. Растворы каких веществ имеют щелочную реакцию среды (pH > 7)?
   (А) $AlCl_3$ (Б) $Al(NO_3)_3$ (В) $NaAlO_2$ (Г) $Al_2(SO_4)_3$
7. В чем растворяется Al_2O_3?
   (А) H_2O (Б) раствор NaOH
   (В) раствор HCl (Г) раствор NaCl

Вариант II

1. Какова электронная конфигурация иона Al^{3+}?
   (А) $1s^2$ (Б) $1s^2 2s^2 2p^6$
   (В) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (Г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

2. С какими из указанных веществ реагирует оксид алюминия?

Ⓐ H_2O Ⓑ N_2 Ⓒ NaOH Ⓓ H_2SO_4

3. С какими из указанных веществ реагирует алюминий?

Ⓐ CO_2 Ⓑ Br_2 Ⓒ NaCl Ⓓ KOH

4. Какие вещества образуются при взаимодействии Al_2O_3 с KOH?

Ⓐ $Al(OH)_3$ Ⓑ K_2O Ⓒ H_2O Ⓓ $KAlO_2$

5. Какие из указанных металлов являются менее активными, чем алюминий?

Ⓐ Ag Ⓑ Ba Ⓒ Hg Ⓓ K

6. Растворы каких веществ имеют кислую реакцию среды (pH < 7)?

Ⓐ $KAlO_2$ Ⓑ $Al_2(SO_4)_3$ Ⓒ K_3AlO_3 Ⓓ $Al(NO_3)_3$

7. В чем растворяется $Al(OH)_3$?

Ⓐ раствор NaOH Ⓑ H_2O

Ⓒ раствор KCl Ⓓ раствор H_2SO_4

§ 7.6. Железо и его соединения

Общая характеристика элементов семейства железа

Побочную подгруппу VIII группы составляют девять элементов: железо Fe, кобальт Co, никель Ni, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt. К этой же подгруппе относятся два искусственно полученных элемента — №108 хасий Hs и № 109 мейтнерий Mt.

Сходные по свойствам элементы образуют семейства. Железо, кобальт, никель образуют **семейство железа**. Остальные элементы этой подгруппы составляют **семейство платиновых металлов**.

Наибольший интерес представляют металлы семейства железа. На внешнем электронном слое в атомах этих элементов по два электрона ($...ns^2$). Они являются d-элементами, так как электронами

заполняются *d*-орбитали предпоследнего электронного слоя.

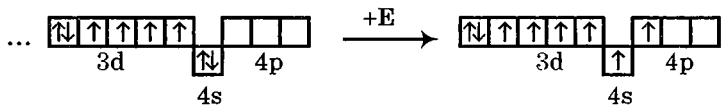
Металлы семейства железа похожи по свойствам. Все эти металлы имеют большую прочность, пластичность, ковкость. Все они ферромагнитны. Железо, кобальт, никель и особенно их сплавы являются важнейшими материалами для современной техники.

В соединениях они обычно проявляют степени окисления +2 и +3. С этими степенями окисления они образуют оксиды: ЭО и $Э_2O_3$, которым соответствуют гидроксиды $Э(OH)_2$ и $Э(OH)_3$.

ЖЕЛЕЗО

Химический знак — Fe (феррум). Порядковый номер — 26, электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Электронно-графическая формула:



Нормальное состояние атома железа

Возбужденное состояние атома железа

Валентные электроны у атома железа находятся на последнем электронном слое ($4s^2$) и предпоследнем ($3d^6$). В химических реакциях железо может отдавать эти электроны и проявлять степени окисления +2, +3 и иногда +6.

Нахождение в природе

Железо является вторым по распространенности металлом в природе (после алюминия). В свободном состоянии железо встречается только в метеоритах. Наиболее важные природные соединения:

$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ — бурый железняк,

Fe_2O_3 — красный железняк,

$Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ — магнитный железняк,

FeS_2 — железный колчедан (пирит).

Соединения железа входят в состав живых организмов.

Получение

В промышленности железо получают восстановлением его из железных руд углеродом (коксом) и оксидом углерода (II) в доменных печах. Химизм доменного процесса следующий:

$$C + O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2$$

$$CO_2 + C \xrightarrow{t^\circ} 2CO$$

$$3Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{450-500^\circ C} 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{600^\circ C} 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO \xrightarrow{700^\circ C} Fe + CO_2$$

Физические свойства

Железо — серебристо-серый металл, обладает большой ковкостью, пластичностью и сильными магнитными свойствами. Плотность железа — 7,87 г/см^3, температура плавления 1539°С.

Химические свойства

Как уже было указано, атомы железа в реакциях отдают электроны и проявляют степени окисления +2, +3 и иногда +6:

$$Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{+2}, \qquad Fe^0 - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{+3}$$

В реакциях железо является восстановителем. Однако при обычной температуре оно не взаимодействует даже с самыми активными окислителями (галогенами, кислородом, серой), но при нагревании становится активным и реагирует с ними:

$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2FeCl_3$ — Хлорид железа (III)

$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ — Оксид железа (II, III)

$Fe + S \xrightarrow{t^\circ} FeS$ — Сульфид железа (II)

При очень высокой температуре железо реагирует с углеродом, кремнием и фосфором:

$$3Fe + C \xrightarrow{t^\circ} Fe_3C$$ Карбид железа (цементит)

$$3Fe + Si \xrightarrow{t^\circ} Fe_3Si$$ Силицид железа

$$3Fe + 2P \xrightarrow{t^\circ} Fe_3P_2$$ Фосфид железа (II)

Во влажном воздухе железо быстро окисляется (кородирует):

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe(=O)(-O-H) + H_2O$$

ржавчина

Железо находится в середине электрохимического ряда напряжений металлов, поэтому является металлом **средней активности.** Восстановительная способность у железа меньше, чем у щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия. Только при высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой:

$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{t^\circ} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Железо реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами, вытесняя из них водород:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

При обычной температуре железо не взаимодействует с концентрированной серной кислотой, так как пассивируется ею. При нагревании концентрированная H_2SO_4 окисляет железо до сульфата железа (III):

$$2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Разбавленная азотная кислота окисляет железо до нитрата железа (III):

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Концентрированная азотная кислота пассивирует железо.

Из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu \quad (Fe^0 + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu^0)$$

Соединения железа (II)

Оксид железа (II) FeO — черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Оксид железа (II) получают восстановлением оксида железа (II, III) оксидом углерода (II):

$$Fe_3O_4 + CO \overset{t^\circ}{=} 3FeO + CO_2\uparrow$$

Оксид железа (II) — основный оксид, легко реагирует с кислотами, при этом образуются соли железа (II):

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ — порошок белого цвета, не растворяется в воде. Получают его из солей железа (II) при взаимодействии их со щелочами:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ проявляет свойства основания, легко реагирует с кислотами:

$$Fe(OH)_2 + 2HCl = FeCl_2 + 2H_2O$$

При нагревании гидроксид железа (II) разлагается:

$$Fe(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} FeO + H_2O$$

Соединения со степенью окисления железа +2 проявляют восстановительные свойства, так как Fe^{+2} легко окисляется до Fe^{+3}:

$$Fe^{+2} - 1\bar{e} = Fe^{+3}$$

Так, свежеполученный зеленоватый осадок $Fe(OH)_2$ на воздухе очень быстро изменяет окраску — буреет. Изменение окраски объясняется окислением $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$ кислородом воздуха:

$$4\overset{+2}{Fe}(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4\overset{+3}{Fe}(OH)_3.$$

Восстановительные свойства проявляют и соли двухвалентного железа, особенно при действии окислителей в кислой среде. Например, сульфат железа (II) восстанавливает перманганат калия в сернокислотной среде до сульфата марганца (II):

$$\overset{+2}{10FeSO_4} + \overset{+7}{2KMnO_4} + 8H_2SO_4 =$$
$$= \overset{+3}{5Fe_2(SO_4)_3} + \overset{+2}{2MnSO_4} + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Качественная реакция на катион железа (II)*

Реактивом для обнаружения катиона железа Fe^{2+} является гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4$$

При взаимодействии ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ с катионами железа Fe^{2+} образуется темно-синий осадок — **турнбулева синь:**

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Соединения железа (III)

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — порошок бурого цвета, не растворяется в воде. Оксид железа (III) получают:

а) разложением гидроксида железа (III):

$$2Fe(OH)_3 \overset{t^\circ}{=} Fe_2O_3 + 3H_2O;$$

б) окислением пирита (FeS_2):

$$\overset{+2\,-1}{4FeS_2} + \overset{0}{11O_2} = \overset{+3\,-2}{2Fe_2O_3} + \overset{+4-2}{8SO_2}$$

$$\begin{array}{r|l|l} 4 & 11\bar{e} & \begin{cases} Fe^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{+3} \\ 2S^{-1} - 10\bar{e} \rightarrow 2S^{+4} \end{cases} \\ 11 & 4\bar{e} & O_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}. \end{array}$$

---

* Качественные реакции — это реакции, которые используются для идентификации (распознавания) различных веществ.

Оксид железа (III) проявляет амфотерные свойства:

а) взаимодействует с кислотами:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O;$$

б) взаимодействует с твердыми щелочами NaOH и KOH и с карбонатами натрия и калия при высокой температуре:

$$Fe_2O_3 + 2NaOH \overset{t^\circ}{=} 2NaFeO_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \overset{t^\circ}{=} \underset{\text{Феррит натрия}}{2NaFeO_2} + CO_2$$

Гидроксид железа (III) получают из солей железа (III) при взаимодействии их со щелочами:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Гидроксид железа (III) является более слабым основанием, чем $Fe(OH)_2$, и проявляет амфотерные свойства (с преобладанием основных). При взаимодействии с разбавленными кислотами $Fe(OH)_3$ легко образует соответствующие соли:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \rightleftarrows FeCl_3 + 3H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Реакции с концентрированными растворами щелочей протекают лишь при длительном нагревании. При этом получаются устойчивые гидроксокомплексы с координационным числом 4 или 6:

$$Fe(OH)_3 + NaOH \overset{t^\circ}{=} Na[Fe(OH)_4]$$

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \overset{t^\circ}{=} Na_3[Fe(OH)_6]$$

Соединения со степенью окисления железа +3 проявляют **окислительные свойства,** так как под действием восстановителей Fe^{+3} превращается в Fe^{+2}:

$$Fe^{+3} + 1\bar{e} = Fe^{+2}$$

Так, например, хлорид железа (III) окисляет иодид калия до свободного йода:

$$\overset{+3}{2FeCl_3} + \overset{-1}{2KI} = \overset{+2}{2FeCl_2} + 2KCl + I_2^0$$

Качественные реакции на катион железа (III)

а) Реактивом для обнаружения катиона Fe^{3+} является гексацианоферрат(II) калия (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]$.

При взаимодействии ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с ионами Fe^{3+} образуется темно-синий осадок — **берлинская лазурь:**

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

б) Катионы Fe^{3+} легко обнаруживаются с помощью роданида аммония (NH_4CNS). В результате взаимодействия ионов CNS^- с катионами железа (III) Fe^{3+} образуется малодиссоциирующий роданид железа (III) кроваво-красного цвета:

$$FeCl_3 + 3NH_4CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$$

$$Fe^{3+} + 3CNS^- \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

Применение и биологическая роль железа и его соединений

Важнейшие сплавы железа — чугуны и стали — являются основными конструкционными материалами практически во всех отраслях современного производства.

Железо является одним из важнейших микроэлементов в организме человека и животных (в организме взрослого человека содержится в виде соединений около 5 г Fe). Оно входит в состав гемоглобина, миоглобина, различных ферментов и других сложных железо-белковых комплексов, которые находятся в печени и селезенке. Железо стимулирует функцию кроветворных органов.

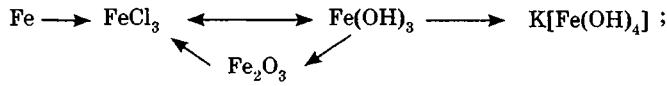
Вопросы для контроля

1. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов Fe, Co, Ni. Укажите их валентные электроны.
2. Какие степени окисления проявляют элементы семейства железа? Какие оксиды и гидроксиды соответствуют этим степеням окисления?
3. В каком состоянии железо встречается в природе? Назовите важнейшие природные соединения железа.

4. Какие реакции лежат в основе получения железа в доменной печи?
5. Каковы физические свойства железа?
6. С какими простыми веществами реагирует железо? Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.
7. С какими сложными веществами реагирует железо? Напишите уравнения реакций и назовите их продукты.
8. Какие оксиды и гидроксиды образует железо? Укажите их кислотно-основный характер.
9. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соединения Fe (II) и Fe (III)?
10. Какие вы знаете качественные реакции на ионы железа (II) и (III)?
11. В составе каких соединений находится железо в организмах человека и животных?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Вычислите массовые доли железа в соединениях: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4. В каком из этих соединений массовая доля железа наибольшая?
2. Как можно получить гидроксид железа (II) из железа? Напишите уравнения реакций.
3. Как можно получить гидроксид железа (III) из железа? Напишите уравнения реакций.
4. Как получить из сульфата железа (II) хлорид железа (II) и нитрат железа (II)? Напишите уравнения реакций.
5. К раствору смеси хлорида железа (III) и хлорида алюминия добавили избыток раствора гидроксида натрия. Какое вещество выпадает в осадок, какие вещества остаются в растворе? Ответ поясните уравнениями реакций.
6. Минерал содержит 72,36% железа и 27,64% кислорода. Определите формулу минерала.
7. На сколько граммов увеличится масса железной пластинки, опущенной в раствор $CuSO_4$, если при этом на пластинке оказалось 20,8 г металлической меди?
8. Сколько граммов сульфата железа (II) можно получить при растворении 140 г железа в разбавленной серной кислоте?
9. Сколько граммов гидроксида железа (III) можно получить при взаимодействии 120 г гидроксида натрия с избытком хлорида железа (III)?
10. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций следующих превращений:



$Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

11. Методом электронного баланса составьте уравнения реакций, протекающих по следующим схемам:

$FeCl_3 + H_2S \rightarrow FeCl_2 + S + HCl$,

$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$.

12. Напишите уравнения практически осуществимых реакций

а) $Fe + HCl \rightarrow$
б) $Fe_2O_3 + HNO_3 \rightarrow$
в) $Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow$
г) $FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow$
д) $FeSO_4 + Cu \rightarrow$
е) $Fe(OH)_3 + KCl \rightarrow$
ж) $FeSO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow$
з) $Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
и) $FeSO_4 + NaCl \rightarrow$
к) $Fe_2O_3 + Al \rightarrow$

Тест № 12
по теме: «Железо и его соединения»
(Число правильных ответов — 12)

Вариант I

1. Какова электронная конфигурация атома железа?

Ⓐ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ Ⓑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Ⓑ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ Ⓖ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

2. С какими из указанных веществ реагирует железо?

Ⓐ O_2 Ⓑ Na_2O Ⓑ H_2SO_4 (разб.) Ⓖ CO_2

3. С какими из указанных веществ реагирует FeO?

Ⓐ H_2O Ⓑ HCl Ⓑ Na_2O Ⓖ SO_3

4. Какие вещества образуются при взаимодействии $Fe(OH)_3$ с HNO_3?

Ⓐ H_2O Ⓑ $Fe(NO_3)_2$ Ⓑ FeO Ⓖ $Fe(NO_3)_3$

5. Растворы каких веществ имеют кислую реакцию среды (pH < 7)?

Ⓐ $FeCl_3$ Ⓑ $NaFeO_2$ Ⓑ Na_3FeO_3 Ⓖ $Fe_2(SO_4)_3$

6. Какие из указанных металлов являются более активными, чем железо?

Ⓐ Cu Ⓑ Ca Ⓒ Hg Ⓓ K

7. В чем растворяется Fe_2O_3?

Ⓐ H_2O Ⓑ раствор NaOH

Ⓒ раствор HCl Ⓓ раствор NaCl

Вариант II

1. В каких из указанных соединений железо имеет степень окисления +3?

Ⓐ $NaFeO_2$ Ⓑ $K_4[Fe(CN)_6]$

Ⓒ $K_3[Fe(CN)_6]$ Ⓓ FeO_3

2. При помощи каких веществ можно обнаружить в растворе ионы Fe^{3+}?

Ⓐ $K_3[Fe(CN)_6]$ Ⓑ $K_4[Fe(CN)_6]$

Ⓒ KCNS Ⓓ H_2SO_4

3. С какими из указанных веществ реагирует $Fe(OH)_2$?

Ⓐ $O_2 + H_2O$ Ⓑ раствор NaCl

Ⓒ раствор HCl Ⓓ раствор NaOH

4. Какие вещества образуются при взаимодействии $Fe(OH)_3$ и H_2SO_4?

Ⓐ H_2O Ⓑ $FeSO_4$ Ⓒ $Fe_2(SO_4)_3$ Ⓓ FeS

5. Растворы каких веществ имеют щелочную реакцию среды (pH > 7)?

Ⓐ $FeCl_2$ Ⓑ $KFeO_2$ Ⓒ $FeCl_3$ Ⓓ $FeSO_4$

6. Какие из указанных металлов являются менее активными, чем железо?

Ⓐ Na Ⓑ Sn Ⓒ Ni Ⓓ Ba

7. В чем растворяется $Fe(OH)_3$?

Ⓐ H_2O Ⓑ раствор HCl

Ⓒ раствор KNO_3 Ⓓ раствор KOH (разб.)

§ 7.7. Хром и его соединения

Общая характеристика подгруппы хрома

Элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W составляют побочную подгруппу шестой группы. Элемент № 106 сиборгий Sg, который также находится в побочной подгруппе VI группы, — радиоактивный элемент, искусственно полученный впервые в 1974 г. в лаборатории Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия); изотоп с массовым числом 263 имеет период полураспада, равный 0,9 с.

Атомы хрома и молибдена на внешнем электронном слое имеют по одному электрону $...ns^1$, вольфрам — два электрона $...6s^2$. В атомах этих элементов последними заполняются электронами *d*-орбитали предвнешнего электронного слоя. Это *d*-элементы. Строение атомов этих элементов обусловливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы.

Элементы подгруппы хрома в своих соединениях проявляют степени окисления от +2 до +6. Сверху вниз в подгруппе устойчивость соединений с более высокими степенями окисления металлов увеличивается.

Хром, молибден и вольфрам — это серебристо-белые металлы, очень твердые, имеют высокие температуры плавления. Некоторые характеристики атомов данных элементов и образуемых ими простых веществ сведены в табл. 33.

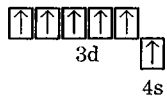
Таблица 33

Некоторые характеристики элементов подгруппы хрома

Элемент	Электронные формулы последнего и предпоследнего слоев	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, °С	Плотность, г/см^3
Хром	$...3s^23p^63d^5\ 4s^1$	0,125	6,76	+2, +3, +6	1890	7,20
Молибден	$...4s^24p^64d^55s^1$	0,136	7,10	+3, +4, +5, +6	2625	10,20
Вольфрам	$...5s^25p^65d^46s^2$	0,140	7,98	+3, +4, +5, +6	3410	19,30

ХРОМ

Хром — химический элемент побочной подгруппы VI группы периодической системы Д. И. Менделеева. Химический знак — Cr (хром), порядковый (атомный) номер — 24, электронная конфигурация атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; электронно-графическая формула валентных подуровней:



Нахождение в природе

В природе хром встречается только в виде соединений. Одним из важнейших пропродных соединений хрома является хромистый железняк ($FeO \cdot Cr_2O_3$).

Получение

Металлический хром получают восстановлением оксида хрома (III) алюминием при нагревании (алюминотермия):

$$Cr_2O_3 + 2Al \overset{t^\circ}{=} 2Cr + Al_2O_3$$

Металлический хром можно также получить электролизом водных растворов его солей.

Химические свойства

Хром при обычных условиях неактивный металл. Это объясняется тем, что его поверхность покрыта оксидной пленкой (Cr_2O_3), как у алюминия. При нагревании оксидная пленка хрома разрушается, и хром реагирует с простыми и сложными веществами.

Взаимодействие хрома с простыми веществами

Хром взаимодействует со многими неметаллами: кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием при высокой температуре.

Взаимодействие хрома со сложными веществами

1. При очень высокой температуре хром реагирует с водой:

$$2Cr + 3H_2O \overset{t^\circ}{=} Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow$$

2. Хром реагирует с разбавленными серной и соляной кислотами:

$$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow$$

С концентрированными серной, азотной кислотами и «царской водкой» (смесь концентрированных растворов HCl и HNO_3 в соотношении 3:1) хром при низкой температуре не реагирует, потому что эти кислоты пассивируют хром.

Применение

Хром применяют в металлургии для получения специальных сортов стали, которые имеют большую твердость и устойчивость к коррозии. Хромом покрывают другие металлы с целью предохранения их от коррозии.

Оксиды и гидроксиды хрома

Хром образует три оксида: CrO, Cr_2O_3, CrO_3.

Оксид хрома (II) — CrO — это типичный **основный оксид,** ему соответствует **гидроксид хрома (II) — $Cr(OH)_2$ — основание.** CrO и $Cr(OH)_2$ не растворяются в воде, но растворяются в кислотах:

$$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$$
$$Cr(OH)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2H_2O$$

Оксид хрома (III) — Cr_2O_3 — тугоплавкий порошок зеленого цвета, не растворяется в воде. Получают оксид хрома (III) разложением дихромата аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

В промышленности оксид хрома (III) получают восстановлением дихромата калия коксом или серой:

$$2K_2Cr_2O_7 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Cr_2O_3 + 2K_2CO_3 + CO_2\uparrow$$
$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Оксид хрома (III) — Cr_2O_3 — **амфотерный оксид.** При обычных условиях он плохо растворяется в кислотах и щелочах. Однако при сплавлении его со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются метахромиты:

$$Cr_2O_3 + 2KOH \xrightarrow{t^\circ} 2KCrO_2 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow$$

Оксид хрома (III) с кислотами образует соли хрома (III):

$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$$

Гидроксид хрома (III) — $Cr(OH)_3$ — является **амфотерным гидроксидом,** он осаждается при действии щелочей на соли хрома (III):

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Серо-зеленый осадок $Cr(OH)_3$ растворим в кислотах:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

и в избытке щелочей:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = \underset{\text{Гексагидроксохромит натрия}}{Na_3[Cr(OH)_6]}$$

Оксид хрома (VI) — CrO_3 — кристаллическое вещество красного цвета, **имеет кислотный характер.** При растворении оксида хрома (VI) в воде образуются хромовые кислоты:

$$\underset{\text{избыток}}{CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4} \quad \text{Хромовая кислота}$$

$$\underset{\text{недостаток}}{2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7} \quad \text{Дихромовая кислота}$$

Как кислотный оксид CrO_3 взаимодействует с основаниями:

$$CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O$$

Таким образом, характер оксидов и гидроксидов хрома закономерно изменяется с увеличением степени окисления хрома:

+2	+3	+6
CrO	Cr_2O_3	CrO_3
Основный оксид	Амфотерный оксид	Кислотный оксид
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3$	H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$
Основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты

Ослабление основных свойств →

← Усиление кислотных свойств

Хромовая и дихромовая кислоты существуют только в водных растворах, но образуют устойчивые соли, соответственно **хроматы** и **дихроматы.** Хроматы и их растворы имеют желтую окраску, а дихроматы — оранжевую.

Хромат-ионы CrO_4^{2-} и дихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ легко переходят друг в друга при изменении среды растворов. В кислой среде хроматы превращаются в дихроматы, желтая окраска переходит в оранжевую:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

В щелочной среде дихроматы превращаются в хроматы, оранжевая окраска сменяется желтой:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH \rightleftarrows 2K_2CrO_4 + H_2O$$

Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома

Наиболее устойчивыми являются соединения со степенью окисления хрома +3. Соединения же хрома (II) являются **сильными восстановителями** и легко окисляются, при этом Cr^{+2} превращается в Cr^{+3}:

$$Cr^{+2} - 1\bar{e} = Cr^{+3}$$

Например, гидроксид хрома (II) легко окисляется кислородом воздуха до гидроксида хрома (III):

$$4Cr(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3$$

Сильными восстановителями являются и соли Cr (II):

$$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Соединения хрома (VI) — **сильные окислители**, так как Cr^{+6} легко превращается в Cr^{+3}:

$$Cr^{+6} + 3\bar{e} = Cr^{+3}.$$

Активными окислителями являются CrO_3, хроматы и дихроматы; особенно сильные окислительные свойства проявляет дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 =$$
$$= 3S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте («хромовую смесь») применяют как окислитель для очистки стеклянной химической посуды.

Вопросы для контроля

1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы хрома.
2. Какую электронную и электронно-графическую формулу имеет атом хрома?
3. В каком виде хром встречается в природе?
4. Какие вы знаете способы получения хрома?
5. Охарактеризуйте физические свойства хрома.
6. Как взаимодействует хром с кислотами?
7. Какие оксиды образует хром? Какие гидроксиды соответствуют оксидам хрома? Укажите характер каждого оксида и гидроксида хрома.
8. В какой среде хроматы переходят в дихроматы, и наоборот?
9. Каковы окислительно-восстановительные свойства соединений хрома?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $Cr_2(SO_4)_3 \longrightarrow Cr(OH)_3 \begin{cases} \nearrow CrCl_3 \\ \searrow K_3[Cr(OH)_6] \end{cases}$;

б) $K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4\downarrow$;

в) $Cr \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$.

2. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по следующим схемам:

а) $Cr_2O_3 + K_2CO_3 + O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + CO_2\uparrow$;

б) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + KCl + CrCl_3 + H_2O$;

в) $K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$;

г) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$;

д) $KCrO_2 + PbO_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + PbO + H_2O$;

е) $K_2Cr_2O_7 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + NaNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$;

ж) $K_2Cr_2O_7 + CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow HCOOH + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

з) $K_2Cr_2O_7 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

и) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$;

к) $CrCl_3 + NaBiO_3 + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2CrO_4 + Bi(OH)_3 + NaCl$.

§ 7.8. 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 основный характер оксидов и гидроксидов ослабляется, а кислотный — усиливается:

+2	+3	+4	+6	+7
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
основные оксиды		амфотерный оксид	кислотные оксиды	
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$ ‖‖ H_4MnO_4 амфотерный гидроксид	H_2MnO_4	$HMnO_4$
основания			кислоты	

Наиболее важными соединениями марганца являются соли Mn (II), оксид марганца (IV) MnO_2 и соли марганцовой кислоты $HMnO_4$ — перманганаты.

Соли Mn (II) получаются 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 в бурый гидроксид марганца (IV):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Наиболее устойчивым соединением марганца является темно-бурый **диоксид марганца** MnO_2 (главный компонент важнейшего природного соединения марганца — *пиролюзита).* В кислой среде MnO_2 является достаточно сильным окислителем. Это его свойство используется, в частности, при получении хлора:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Марганцовая кислота является очень сильной кислотой, которая существует только в водном растворе. Самая известная и широко применяемая соль этой кислоты — **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):

$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + 5\overset{+4}{K_2}\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 6\overset{+6}{K_2}\overset{+6}{S}O_4 + 3H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

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:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

При большой концентрации ***щелочи*** и малом количестве K_2SO_3 перманганат восстанавливается до манганата K_2MnO_4:

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

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 — основный 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:

$$Cu_2O + 2HCl = 2CuCl\downarrow + H_2O$$

Он может быть получен также кипячением раствора хлорида меди (II) с металлической медью в солянокислой среде:

$$CuCl_2 + Cu \overset{t^\circ}{=} 2CuCl$$

Соединения меди (II). Оксид меди (II) CuO — твердое вещество черного цвета, которое можно получить в результате термического разложения некоторых солей меди (II):

$$2Cu(NO_3)_2 \overset{t^\circ}{=} 2CuO + 4\ NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$(CuOH)_2CO_3 \overset{t^\circ}{=} 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O$$

Оксид меди (II) является основным оксидом, поэтому растворяется в кислотах с образованием солей меди (II):

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

CuO не растворим в воде и с ней не взаимодействует. Соответствующий ему гидроксид $Cu(OH)_2$ получают действием щелочей на растворы солей меди (II):

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Гидроксид меди (II) выделяется в виде голубого осадка, который уже при слабом нагревании разлагается, превращаясь в черный оксид меди (II):

$$Cu(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} CuO + H_2O$$

$Cu(OH)_2$ 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:

$$CuO + H_2 \overset{t^\circ}{=} Cu + H_2O;$$

$$2Cu(OH)_2 + CH_3-\overset{\overset{O}{\swarrow}}{C}-H \overset{t^\circ}{\rightarrow} Cu_2O\downarrow + CH_3COOH + 2H_2O$$

Растворимые соли меди (II) диссоциируют в водных растворах с образованием гидратированных ионов $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, 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:

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl;$$

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH;$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Гидроксид меди (II) растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя гидроксокомплексы, например:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Последняя реакция свидетельствует о проявлении гидроксидом меди (II) признаков амфотерности.

Для меди известны также ацидокомплексы типа $K_2[CuCl_4]$, $Na_2[Cu(CN)_4]$ и т. п.

Биологическая роль соединений марганца и меди

Марганец и медь принадлежат к числу **микроэлементов,** т. е. элементов, малые количества которых необходимы для нормальной жизнедеятельности растений. Микроэлементы повышают активность ферментов, способствуют синтезу биологически важных веществ. Соединения меди используются также для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений.

Вопросы для контроля

1. Какие степени окисления проявляет марганец в своих соединениях?
2. Как изменяется характер оксидов и гидроксидов марганца при увеличении его степени окисления?
3. Назовите наиболее важные соединения марганца.
4. Почему белый осадок гидроксида марганца быстро темнеет на воздухе?
5. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет диоксид марганца?
6. Охарактеризуйте физические и химические свойства перманганата калия. Каковы продукты восстановления перманганата калия в различных средах?
7. Какие степени окисления проявляет медь в своих соединениях? Соединения с какой степенью окисления меди наиболее устойчивы?

8. Охарактеризуйте физические и химические свойства оксида меди (I).
9. Каковы физические свойства и способы получения оксида и гидроксида меди (II)?
10. Каковы кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксида и гидроксида меди (II)?
11. Почему растворы большинства солей меди (II) имеют сине-голубой цвет?
12. Какие координационные числа наиболее характерны для комплексных соединений меди (I) и меди (II)?
13. Почему многие нерастворимые в воде соединения меди растворяются в водном растворе аммиака?
14. Приведите примеры гидроксокомплексов и ацидокомплексов меди.
15. Какова биологическая роль соединений марганца и меди?

Задания для самостоятельной работы

1. Определите степени окисления марганца и меди в следующих соединениях:
   H_2MnO_3, $Ca(MnO_4)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$, Na_2MnO_4, Cu_2S, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Cu(CN)_4]$.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
   а) $Mn \rightarrow MnSO_4 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow Cl_2$;
   б) $CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow CuCl \rightarrow \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$.
3. Напишите уравнения трех способов получения: а) хлорида марганца (II); б) сульфата меди (II); в) оксида меди (II).
4. Закончите уравнения следующих реакций:
   а) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + ...$;
   б) $KMnO_4 + NaI + KOH \rightarrow I_2 + NaOH + ...$;
   в) $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow NaNO_3 + ...$;
   г) $KMnO_4 + HCl \rightarrow ...$

Раздел 8

НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из 109 известных элементов более 20 относятся к неметаллам. Роль неметаллов и их соединений в природе очень велика. Неметаллы составляют более 84% от массы почвы, 98,5% от массы растений и 97,6% от массы тела человека. Шесть неметаллов — углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера — являются **органогенными элементами**, так как входят в состав молекул белков, жиров, углеводов и нуклеиновых кислот. Воздух, которым мы дышим, представляет собой смесь простых и сложных веществ, образуемых неметаллами (кислород O_2, азот N_2, углекислый газ CO_2, аргон Ar и другие благородные газы).

Функции неметаллов и их соединений в природе зависят от их свойств и строения, которые изучаются в данном разделе.

§ 8.1. Общая характеристика неметаллов

Положение неметаллов в периодической системе Д. И. Менделеева и строение внешнего электронного слоя атомов неметаллов

Неметаллы в периодической системе расположены справа от диагонали «бор — астат» (табл. 34). Это элементы главных подгрупп III, IV, V, VI, VII и VIII групп. К неметаллам относятся: бор B, углерод C, кремний Si, азот N, фосфор P, мышьяк As, кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, водород H, фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. К неметаллам также относятся благородные

газы: He — гелий, Ne — неон, Ar — аргон, Kr — криптон, Xe — ксенон, Rn — радон.

Среди неметаллов два элемента — водород и гелий — относятся к *s*-семейству, все остальные принадлежат к *p*-семейству.

На внешнем электронном слое у атомов неметаллов находится различное число электронов: у атома водорода — один электрон ($1s^1$), у атома гелия — два электрона ($1s^2$), у атома бора — три электрона ($2s^2 2p^1$). Однако атомы большинства неметаллов, в отличие от атомов металлов, на внешнем электронном слое имеют большое число электронов — от 4 до 8; их электронные конфигурации изменяются от ns^2np^2 у атомов элементов главной подгруппы IV группы до ns^2np^6 у атомов инертных газов (табл. 34).

Таблица 34

Положение неметаллов в периодической системе Д.И.Менделеева и электронные конфигурации внешнего электронного слоя их атомов

1 период						$1s^1$ H	$1s^2$ He
Группы		III	IV	V	VI	VII	VIII
Общее число электронов на внешнем электронном слое		3	4	5	6	7	8
Электронная конфигурация внешнего слоя		ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Периоды	2	B	C	N	O	F	Ne
	3		Si	P	S	Cl	Ar
	4			As	Se	Br	Kr
	5	Металлы			Te	I	Xe
	6					At	Rn
	7						

Характеристика неметалличности

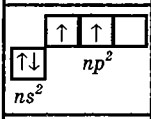
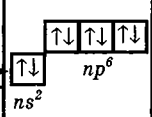
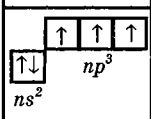
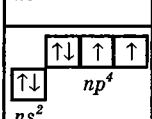
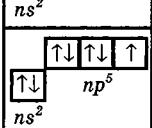
В отличие от металлов у атомов неметаллов высокая энергия ионизации и большое сродство к электрону. Поэтому для атомов неметаллов более характерной является способность присоединять электроны для завершения электронного октета — устойчивой конфигурации ns^2np^6.

Способность присоединять электроны обусловливает **окислительные свойства неметаллов.**

Если у атома неметалла на внешнем электронном слое имеется 4 электрона, то для завершения октета он присоединяет $4\bar{e}$; при наличии 5 электронов — $3\bar{e}$, 6 электронов — $2\bar{e}$ и 7 электронов — $1\bar{e}$. В связи с этим характерные степени окисления атомов неметаллов в соединениях соответственно равны −4, −3, −2, −1 (табл. 35).

Таблица 35

Схематическое изображение способности атомов неметаллов присоединять недостающее до октета число электронов в зависимости от строения их внешних электронных слоев

Электронная конфигурация внешнего слоя атома неметалла	Число электронов, присоединяемых к атому для завершения октета	Строение завершенного внешнего слоя	Степень окисления атомов в соединении	Примеры соединений
	4		−4	$Al_4^{+3}C_3^{-4}$
	3		−3	$Al^{+3}N^{-3}$
	2		−2	$Al_2^{+3}S_3^{-2}$
	1		−1	$Al^{+3}Cl_3^{-1}$

Окислительные свойства неметаллов определяются их положением в периодической системе. В периодах окислительные свойства увеличиваются слева направо, в подгруппах — уменьшаются сверху вниз. Это обусловлено тем, что в периодах слева направо увеличиваются электроотрицательность и сродство к электрону, а в главных подгруппах сверху вниз эти характеристики элементов уменьшаются.

В табл. 36 показано, что по сравнению со всеми остальными неметаллами 2-го периода у атома фтора заряд ядра максимальный, радиус атома — минимальный. Поэтому атом фтора способен наиболее легко присоединять недостающий до октета электрон. Фтор характеризуется наибольшей электроотрицательностью и, следовательно, проявляет самые сильные окислительные свойства.

Рассматривая изменение свойств элементов-неметаллов в главных подгруппах, следует отметить, что сверху вниз (табл. 37) с увеличением радиуса атома электроотрицательность, сродство к $\bar{e}$-ну и соответственно окислительные свойства уменьшаются, т. е. уменьшается неметалличность элементов.

Таблица 36

Характеристика атомов-неметаллов 2-го периода

Порядковый номер и символ элемента	$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F
Радиус атома, нм	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064
Общее число электронов на внешнем электронном слое	$3\,\bar{e}$	$4\,\bar{e}$	$5\,\bar{e}$	$6\,\bar{e}$	$7\,\bar{e}$
Электронная конфигурация внешнего слоя	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$
Относительная электроотрицательность (ЭО)	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Увеличение неметалличности и окислительных свойств →					

Таблица 37

Характеристика атомов-неметаллов главной подгруппы VII группы

Символ и порядковый номер элемента	Название элемента	Конфигурация внешнего электронного слоя	Радиус атома, нм	ЭО
$_{9}F$	Фтор	$2s^2 2p^5$	0,064	4,0
$_{17}Cl$	Хлор	$3s^2 3p^5$	0,099	3,0
$_{35}Br$	Бром	$4s^2 4p^5$	0,114	2,8
$_{53}I$	Йод	$5s^2 5p^5$	0,133	2,2
$_{85}At$	Астат	$6s^2 6p^5$	—	1,9

↓ Уменьшение неметалличности и окислительных свойств

Физические свойства

Элементы-неметаллы образуют простые вещества, которые **при обычных условиях** существуют в разных агрегатных состояниях:

газы	**жидкость**	**твердые вещества**
Благородные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn; водород H_2, кислород O_2, азот N_2, фтор F_2, хлор Cl_2	Бром Br_2	Йод I_2, углерод C, кремний Si, сера S, фосфор P и др.

7 элементов-неметаллов образуют простые вещества, существующие в виде двухатомных молекул $Э_2$.

Кристаллические решетки металлов и твердых веществ-неметаллов отличаются между собой. Атомы металлов образуют плотно упакованную кристаллическую структуру, в которой между атомами существует особый вид связи — металлическая связь. Атомы неметаллов образуют менее плотно упакованную структуру, в которой между атомами существуют ковалентные связи. В кристаллической решетке неметаллов, как правило, нет свободных электронов. В связи с этим твердые вещества-неметаллы в отличие от металлов плохо проводят тепло и электричество, не обладают пластичностью.

Химические свойства

1. Неметаллы как окислители

1.1. Окислительные свойства неметаллов проявляются в первую очередь при их взаимодействии с **металлами.**

В табл. 38 показано, какие соединения образуют неметаллы при взаимодействии с металлами.

1.2. Все неметаллы играют роль окислителя при взаимодействии с **водородом** (см. § 8.2).

1.3. Любой неметалл выступает в роли окислителя в реакциях с теми неметаллами, которые имеют более низкую ЭО. Например:

$$2P^0 + 5S^0 = \overset{+5\ -2}{P_2S_5}$$

В этой реакции сера — окислитель, а фосфор — восстановитель, так как ЭО фосфора меньше ЭО серы.

1.4. Окислительные свойства неметаллов проявляются в реакциях с некоторыми сложными веществами. Здесь важно особо отметить окислительные свойства неметалла кислорода в реакциях окисления сложных веществ:

Таблица 38

Взаимодействие неметаллов с металлами

$Me^0 - m\bar{e} \rightarrow Me^{+m}$ Атом металла — восстановитель		$Неметалл^0 + n\bar{e} \rightarrow Неметалл^{-n}$ Атом неметалла — окислитель	
Элементы главных подгрупп IV, V, VI, VII групп			
IV	V	VI	VII
Подгруппа углерода	Подгруппа азота	Халькогены	Галогены
Общая схема реакций			
Me $\xrightarrow{+C}$ карбиды; Me $\xrightarrow{+Si}$ силициды	Me $\xrightarrow{+N_2}$ нитриды; Me $\xrightarrow{+P}$ фосфиды	Me $\xrightarrow{+O_2}$ оксиды; Me $\xrightarrow{+S}$ сульфиды; Me $\xrightarrow{+Se}$ селениды; Me $\xrightarrow{+Te}$ теллуриды	Me $\xrightarrow{+F_2}$ фториды; Me $\xrightarrow{+Cl_2}$ хлориды; Me $\xrightarrow{+Br_2}$ бромиды; Me $\xrightarrow{+I_2}$ иодиды
Примеры реакций			
$4Al^0 + 3C^0 = \overset{+3}{Al_4}\overset{-4}{C_3}$	$2Al^0 + N_2^0 = 2\overset{+3}{Al}\overset{-3}{N}$	$4Al^0 + 3O_2^0 = 2\overset{+3}{Al_2}\overset{-2}{O_3}$	$2Al^0 + 3F_2^0 = 2\overset{+3}{Al}\overset{-1}{F_3}$

$$\overset{-4\,+1}{CH_4} + 2\overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} \overset{+4-2}{CO_2} + \overset{+1-2}{2H_2O}$$

$$\overset{-3}{4NH_3} + 5\overset{0}{O_2} \underset{\text{кат.}}{\overset{t^\circ}{=}} \overset{+2-2}{4NO} + \overset{-2}{6H_2O}$$

1.5. Не только кислород, но и другие неметаллы (фтор, хлор, бром и другие) также могут играть роль окислителя в реакциях со сложными веществами. Например, сильный окислитель Cl_2 окисляет хлорид железа (II) в хлорид железа (III):

$$\overset{+2\,-1}{2FeCl_2} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{+3\,-1}{2FeCl_3}$$

Разной окислительной активностью обусловлена способность одних неметаллов вытеснять другие из растворов их солей. Например, бром, как более сильный окислитель (ЭО (Br) > ЭО (I)), вытесняет йод в свободном виде из раствора йодида калия:

$$\overset{-1}{2KI} + \overset{0}{Br_2} = \overset{-1}{2KBr} + \overset{0}{I_2}$$

2. Неметаллы как восстановители

Следует подчеркнуть, что неметаллы (кроме фтора) могут проявлять и восстановительные свойства. При этом электроны атомов неметаллов смещаются к атомам элементов-окислителей. В образующихся соединениях атомы неметаллов имеют положительные степени окисления. Высшая положительная степень окисления неметалла обычно равна номеру группы.

2.1. Все неметаллы выступают в роли **восстановителей** при взаимодействии с **кислородом**, так как ЭО кислорода больше ЭО всех других неметаллов (кроме фтора):

$$4\overset{0}{P} + 5\overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} \overset{+5-2}{2P_2O_5}, \qquad \overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} \overset{+4-2}{SO_2}$$

2.2. Многие неметаллы выступают в роли **восстановителей** в реакциях со **сложными веществами-окислителями:**

— взаимодействие с кислотами-окислителями:

$$S^0 + 6\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3 \text{ (конц.)} = \overset{+6}{H_2}\overset{+6}{S}O_4 + 6\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O;$$

— взаимодействие с солями-окислителями:

$$6P^0 + 5K\overset{+5}{Cl}O_3 = 5K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{+5}{P_2}O_5$$

Наиболее сильные восстановительные свойства имеют неметаллы углерод и водород:

$$\overset{+2}{Zn}O + C^0 \overset{t^\circ}{=} Zn^0 + \overset{+2}{C}O;$$

$$\overset{+4}{Si}O_2 + 2C^0 \overset{t^\circ}{=} Si^0 + 2\overset{+2}{C}O;$$

$$\overset{+2}{Cu}O + H_2^0 \overset{t^\circ}{=} Cu^0 + \overset{+1}{H_2}O$$

Таким образом, практически все неметаллы могут выступать как в роли окислителей, так и в роли восстановителей. Это зависит от того, с каким веществом взаимодействует неметалл.

3. Реакции самоокисления-самовосстановления

Существуют и такие реакции, в которых один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Это реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

Например:

$$Cl_2^0 + H_2O \rightleftarrows \overset{-1}{H}Cl + \overset{+1}{H}ClO$$

окислитель	$Cl^0 + 1\bar{e} \rightarrow Cl^{-1}$	1
восстановитель	$Cl^0 - 1\bar{e} \rightarrow Cl^{+1}$	1

$$3Cl_2^0 + 6KOH \overset{t^\circ}{=} 5K\overset{-1}{Cl} + K\overset{+5}{Cl}O_3 + 3H_2O$$

окислитель	$Cl^0 + 1\bar{e} \rightarrow Cl^{-1}$	5
восстановитель	$Cl^0 - 5\bar{e} \rightarrow Cl^{+5}$	1

$$3S^0 + 6NaOH \overset{t^\circ}{=} 2\overset{-2}{Na_2}S + \overset{+4}{Na_2}SO_3 + 3H_2O$$

Краткая характеристика оксидов неметаллов и соответствующих им гидроксидов

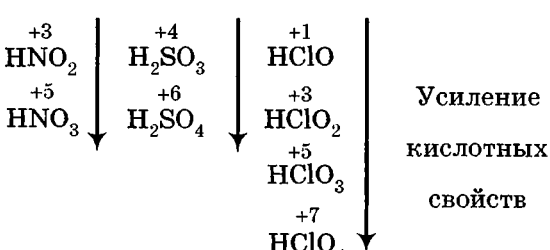
Оксиды неметаллов делятся на две группы: **несолеобразующие и солеобразующие оксиды.** К несолеобразующим оксидам относятся: SiO, N_2O, NO, CO. Все остальные оксиды неметаллов являются солеобразующими. Например: P_2O_5, Cl_2O_7, SO_3, SO_2. Солеобразующие оксиды неметаллов относятся к типу **кислотных оксидов.** Среди них есть газообразные вещества (CO_2, SO_2, NO_2 и др.), жидкие вещества (SO_3, N_2O_3 и др.) и твердые (P_2O_5, SiO_2 и др.).

Кислотные оксиды — это **ангидриды кислот.** Например: CO_2 — ангидрид угольной кислоты H_2CO_3, P_2O_5 — ангидрид фосфорной кислоты H_3PO_4.

Все кислотные оксиды, кроме SiO_2, растворяются в воде. При растворении кислотных оксидов в воде образуются гидраты оксидов — гидроксиды, которые по своему характеру являются **кислотами**, например:

$$\overset{+5}{N_2O_5} + H_2O = 2\overset{+5}{HNO_3}$$ Азотная кислота

Если неметалл образует две или более кислородсодержащие кислоты, то сила этих кислот увеличивается с увеличением степени окисления неметалла:



Краткая характеристика водородных соединений неметаллов

Водородные соединения неметаллов, формулы и названия которых приведены в табл. 39, представляют собой летучие газообразные соединения (кроме H_2O).

Водородные соединения неметаллов характеризуются различным отношением к воде. Метан и силан в воде

плохо растворимы. Аммиак и фосфин при растворении в воде образуют **слабые основания** — гидроксид аммония NH_4OH и гидроксид фосфония PH_4OH.

При растворении в воде сероводорода H_2S, селеноводорода H_2Se и теллуроводорода H_2Te, а также галогеноводородов — фтороводорода HF, хлороводорода HCl, бромоводорода HBr и йодоводорода HI образуются **кислоты** той же формулы, что и сами водородные соединения.

Таблица 39

Водородные соединения неметаллов

Группы	IV		V	VI	VII
Общие формулы водородных соединений	$ЭH_4$		$ЭH_3$	$ЭH_2$	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 Теллуроводород	HI Йодоводород

Вопросы для контроля

1. Сколько элементов относят к неметаллам?
2. Каково процентное содержание неметаллов в организме человека? Какие элементы являются органогенными элементами?
3. Какие газы-неметаллы входят в состав воздуха и каково процентное содержание каждого из них?
4. В каких подгруппах находятся неметаллы?
5. Какие неметаллы относятся к *s*-семейству, *p*-семейству?
6. Каково число электронов у атомов неметаллов на внешнем электронном слое?

7. Сколько электронов принимают атомы неметаллов для завершения октета в зависимости от строения внешнего электронного слоя?
8. Какие степени окисления могут иметь атомы неметаллов в соединениях?
9. Как изменяются сродство к электрону, электроотрицательность и окислительные свойства неметаллов в периодах и подгруппах?
10. Каков тип химической связи между атомами в кристаллической структуре неметаллов? Чем отличаются простые вещества-неметаллы от металлов по физическим свойствам?
11. При взаимодействии с какими веществами неметаллы играют роль окислителей? Приведите примеры.
12. При взаимодействии с какими веществами неметаллы играют роль восстановителей? Приведите примеры.
13. Приведите примеры реакций самоокисления-самовосстановления неметаллов.
14. К какому типу солеобразующих оксидов относятся оксиды неметаллов?
15. Что образуется при растворении кислотных оксидов в воде?
16. Как зависит сила кислородсодержащих кислот, образованных одним и тем же неметаллом, от его степени окисления?
17. Охарактеризуйте водородные соединения неметаллов.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Какие из указанных ниже элементов относятся к неметаллам: Li, Na, He, N, Pb, P, Si, Xe, As, Fe, Zn, At, I, C?
2. Назовите элементы шестой группы, которые относятся к неметаллам.
3. Какие элементы главной подгруппы четвертой группы относятся к неметаллам?
4. Назовите неметаллы, которые при обычных условиях являются газообразными веществами. Какой неметалл при обычных условиях находится в жидком состоянии?
5. Почему элементы главной подгруппы восьмой группы называются инертными газами?
6. Назовите все неметаллы, атомы которых имеют конфигурацию внешнего слоя: ns^2np^5; ns^2np^3.
7. Укажите, в каких из указанных ниже соединений атомы неметаллов имеют положительные степени окисления:

$AlCl_3$, SiH_4, CaH_2, LiH, PH_3, P_2O_5, Cl_2O_7, SF_6, PCl_3, HI, H_2S, SCl_2, H_2Se, $MgCl_2$.

8. В каком из следующих состояний атомы неметаллов на внешнем электронном слое имеют октет электронов: S^0, S^{-2}, Cl^{-1}, P^0, Si^{+4}, Si^0, C^0, C^{-4}, N^0, N^{-3}, F^0, Se^{-2}, Br^{+3}, Te^{-2}?
9. Какова конфигурация внешних электронных слоев атомов неметаллов в следующих состояниях: S^{-2}, Cl^{-1}, Si^{-4}, H^{+1}, S^{-2}, P^{+5}?
10. Изобразите электронную конфигурацию атомов неметаллов в следующих состояниях: Cl^{+7}, Se^{-2}, P^0, C^0, Kr^0, Xe^{+4}.
11. Даны пары неметаллов с указанными степенями окисления: а) Si^{+4} и F^{-1}; б) P^{+5} и Cl^{-1}; в) Si^{-4} и H^{+1}; г) H^{+1} и S^{-2}. Составьте формулы соединений из каждой пары неметаллов.
12. Напишите химическую формулу каждого из следующих веществ: а) фторида ксенона (IV); б) оксида азота (I); в) хлорида фосфора (V); г) оксида мышьяка (III); д) оксида селена (VI).
13. Составьте уравнения следующих химических реакций:
    а) $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO$;
    б) $WO_3 + H_2 \rightarrow W + H_2O$.
14. Укажите в каждой из указанных пар кислот более сильную кислоту: H_2SeO_3 и H_2SeO_4; HClO и $HClO_2$; HIO_3 и HIO_4.
15. Напишите формулы кислот, образующихся при взаимодействии воды со следующими кислотными оксидами: SeO_2, Cl_2O_7; P_2O_5; SO_3; Mn_2O_7.

§ 8.2. Водород, его получение, свойства и применение. Пероксид водорода

Водород — элемент с порядковым номером 1, его относительная атомная масса 1,008. Электронная формула атома водорода: $1s^1$.

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), за-

вершая 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 и реже −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

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, уголь, минералы). Следы свободного водорода обнаружены в верхних слоях атмосферы.

Получение

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 (HCl, разб. H_2SO_4); например:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

2. Взаимодействие металлов, образующих амфотерные оксиды и гидроксиды (Al, Zn и др.), с растворами щелочей; например:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

или упрощенно:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$

3. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой; например:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

4. Электролиз разбавленных растворов щелочей, серной кислоты, хлоридов щелочных металлов; например:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} \underset{\text{(на катоде)}}{H_2\uparrow} + \underset{\text{(на аноде)}}{Cl_2\uparrow} + 2NaOH$$

5. Восстановление водяного пара такими металлами, как магний, цинк, железо; например:

$$3Fe + 4H_2O(г) \overset{t^\circ}{=} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

6. Восстановление водяного пара раскаленным коксом (углеродом):

$$C + H_2O(г) \overset{t^\circ}{=} CO + H_2.$$

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):

$$CO(г) + H_2O(г) \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} CO_2(г) + H_2(г).$$

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:

$$2CH_4 + O_2 + 2H_2O \overset{t^\circ}{=} 2CO_2 + 6H_2.$$

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 кото-

рых два атома водорода связаны ковалентной одинарной связью H–H.

Водород H_2 — газ без цвета и запаха, плотность при н.у. 0,09 г/л (в 14 раз легче воздуха). Температура кипения —252,8°С (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

Водород взаимодействует *как восстановитель*:

а) с *кислородом* при поджигании или внесении в водородно-кислородную смесь Pt-катализатора:

$$2H_2^0 + O_2 = \overset{+1}{2H_2O} + 572 \text{ кДж}$$

Смесь 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 при поджигании взрывается (так называемый «гремучий газ»);

б) с *серой* при нагревании (реакция обратима):

$$H_2^0 + S \xrightleftharpoons{150\text{–}300^\circ C} \overset{+1}{H_2S};$$

в) с *хлором* при поджигании или при облучении смеси газов УФ-светом:

$$H_2^0 + Cl_2 = \overset{+1}{2HCl};$$

г) с *фтором* при обычных условиях:

$$H_2^0 + F_2 = \overset{+1}{2HF};$$

д) с *азотом* при повышенном давлении и нагревании в присутствии катализаторов (реакция обратима):

$$3H_2^0 + N_2 \xrightleftharpoons{P,\ t^\circ,\ кат.} \overset{+1}{2NH_3}$$ Аммиак

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^-:

$$2Na + H_2^0 = \overset{-1}{2NaH}$$ Гидрид натрия

$$Ca + H_2 = CaH_2$$ Гидрид кальция

Гидриды металлов — нестойкие кристаллические вещества белого цвета. Они являются сильными восстановителями, так как степень окисления −1 малохарактерна для водорода. Так, при действии воды гидриды разлагаются, восстанавливая при этом воду до водорода, например:

$$\overset{-1}{CaH_2} + \overset{+1}{2H_2O} = 2H_2^0 + Ca(OH)_2.$$

2. Реакции со сложными веществами

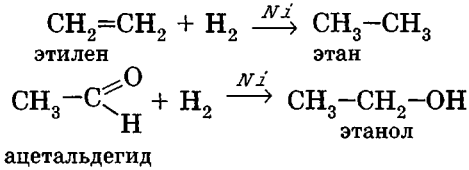
а) При высокой температуре водород может восстанавливать большинство *оксидов металлов;* например:

$$CuO + H_2 \overset{t^\circ}{=} Cu + H_2O$$

б) При взаимодействии водорода с оксидом углерода (II) можно получить метиловый спирт CH_3OH:

$$2H_2 + CO \xrightarrow{P,\ t^\circ,\ кат.} CH_3OH$$

в) Водород способен присоединяться ко многим органическим молекулам. Такие реакции называются реакциями гидрирования (или гидрогенизации) и будут подробно рассмотрены в ч. III «Органическая химия». Здесь же ограничимся лишь некоторыми примерами:



Применение

В химической промышленности водород служит сырьем для получения аммиака NH_3, хлороводорода HCl, метанола CH_3OH и других органических веществ. В пищевой промышленности водород используют для выработки твердых жиров путем гидрогенизации растительных масел. В металлургии водород используется для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. Как уже отмечалось выше, водород — очень легкий газ, поэтому им заполняют воздушные шары, зонды и другие летательные аппараты. Высокая экзотермичность реакции горения водорода в кислороде обусловливает использование «водородной» горелки для сварки и резки металлов (температура водородного пламени достигает 2600°С). Жидкий водород является одним из наиболее эффективных видов ракетного топлива.

В последние годы все большее внимание уделяется водородной энергетике, т. е. использованию водорода в качестве топлива, в частности для двигателей внутреннего сгорания. Это представляет особый интерес с экологической точки зрения, так как при горении водорода в выделяющихся газах не содержится вредных веществ (продукт горения — вода!).

Водород образует два бинарных соединения с кислородом: **воду (оксид водорода) H_2O** и **пероксид водорода H_2O_2**. Свойства воды подробно рассматриваются в § 12.2. Ниже изложены свойства пероксида водорода.

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость с $T_{пл.} = -0{,}41^{\circ}C$ и $T_{кип} = 150{,}2^{\circ}C$. Плотность жидкого H_2O_2 равна 1,45 г/см^3. В чистом виде пероксид водорода очень взрывоопасен. В лаборатории и в быту обычно используются 30%-й водный раствор H_2O_2 (пергидроль) или 3%-й раствор.

Раствор пероксида водорода имеет кислую реакцию среды, что обусловлено диссоциацией его молекул по типу **слабой кислоты:**

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \qquad (K_{дисс} = 1{,}5 \cdot 10^{-12})$$

Как кислота пероксид водорода взаимодействует с основаниями:

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

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:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Графическая формула пероксида водорода: H—O—O—H. «Пероксидный мостик» из двух атомов кислорода обусловливает неустойчивость молекулы. При хранении на свету, нагревании, в присутствии катализатора (например MnO_2) пероксид водорода разлагается на воду и кислород:

$$2\overset{-1}{H_2O_2} = 2\overset{-2}{H_2O} + \overset{0}{O_2}$$

Данная реакция относится к типу реакций диспропорционирования. Способность пероксида водорода к самоокислению-самовосстановлению объясняется тем, что атомы кислорода в его молекуле находятся в **промежуточной степени окисления −1.** Этим же обусловлено участие H_2O_2 в различных реакциях в роли окислителя или в роли восстановителя. В реакциях с типичными восстановителями пероксид водорода проявляет свойства *окислителя* и восстанавливается до воды или гидроксид-ионов; например:

$$\overset{-1}{H_2O_2} + \overset{+3}{KNO_2} = \overset{+5}{KNO_3} + \overset{-2}{H_2O};$$

$$\overset{-1}{H_2O_2} + 2KI = \overset{-1}{I_2} + 2\overset{0}{K}OH$$

При взаимодействии с сильными окислителями H_2O_2 проявляет *восстановительные свойства* и окисляется до свободного кислорода; например:

$$\overset{-1}{H_2O_2} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2\overset{+2}{MnSO_4} + 5\overset{0}{O_2} + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Окислительные свойства выражены у пероксида водорода в большей степени, чем восстановительные.

Пероксид водорода применяют как дезинфицирующее средство в медицине для полосканий, промываний и как кровоостанавливающее средство в виде 3%-го раствора.

Вопросы для контроля

1. Почему водород размещают и в I, и в VII группах периодической системы?
2. Как называются изотопы водорода? Каковы их массовые числа?
3. Укажите лабораторные способы получения водорода.
4. Каковы промышленные способы получения водорода?
5. Охарактеризуйте физические свойства водорода.
6. Почему платина и никель часто используются в качестве катализаторов реакций с участием водорода?
7. Какую роль — окислителя или восстановителя — играет водород в большинстве химических реакций?
8. С какими простыми веществами водород взаимодействует как восстановитель?
9. Что образуется при взаимодействии водорода со щелочными и щелочноземельными металлами? Какова степень окисления водорода в образующихся соединениях?
10. С какими сложными веществами взаимодействует водород?
11. Каковы важнейшие области применения водорода?
12. В чем преимущества водородной энергетики с экологической точки зрения?
13. Охарактеризуйте физические свойства пероксида водорода.
14. Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода выступает в роли: а) кислоты; б) окислителя; в) восстановителя; г) и окислителя, и восстановителя.

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Даны вещества: H_2, O_2, Zn, HCl, CuO. Составьте уравнения пяти реакций возможного взаимодействия этих веществ между собой.
2. Приведите примеры образования водорода в результате реакции: а) разложения; б) замещения.
3. Одинаковое ли количество воды образуется при восстановлении водородом 10 г оксида меди (I) и 10 г оксида меди (II)? Ответ подтвердите расчетом.
4. Какова: а) плотность воздуха по водороду; б) плотность водорода по воздуху?
5. При растворении в кислоте 2,33 г смеси железа и цинка было получено 896 мл водорода (н. у.). Сколько граммов железа и цинка содержалось в смеси?
6. Какую роль — окислителя или восстановителя — играет пероксид водорода H_2O_2 в каждой из следующих реакций:

$$KNO_2 + H_2O_2 = KNO_3 + H_2O;$$

$KMnO_4 + H_2O_2 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + O_2 + KNO_3 + H_2O$?

Составьте уравнение второй реакции методом электронного баланса.

7. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$KOH \rightarrow H_2 \rightarrow KH \rightarrow H_2 \rightarrow HCl \rightarrow H_2 \begin{cases} \rightarrow NH_3 \\ \rightarrow CH_3OH \end{cases}$$

8. Какой объем водорода (н.у.) потребуется для восстановления оксида меди (II), полученного при термическом разложении гидроксида меди (II) массой 19,6 г?
9. На нейтрализацию раствора, полученного при взаимодействии гидрида кальция с водой, затратили раствор объемом 43,67 мл с массовой долей хлороводорода 29,2% и плотностью 1,145 г/мл. Какой объем водорода (н. у.) выделился при разложении гидрида?
10. При обработке образца смеси цинка и железа хлороводородной кислотой выделилось 0,896 л водорода, а при действии раствора щелочи на такой же образец смеси — 0,448 л водорода. Определите массовые доли (%) компонентов в смеси.

§ 8.3. Галогены. Хлор и его важнейшие соединения

Галогены (солероды) — фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At расположены в главной подгруппе **VII** группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Все галогены, кроме астата, встречаются в природе. Астат получают искусственным путем и поэтому он мало изучен.

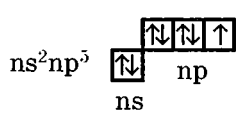
Молекулы простых веществ-галогенов при обычных условиях имеют состав $Г_2$, т.е. F_2, Cl_2, Br_2, I_2. Все галогены имеют характерный запах, ядовиты.

Сверху вниз в подгруппе с ростом порядкового номера закономерно изменяются физические свойства простых веществ-галогенов: температура кипения и плавления, агрегатное состояние.

Фтор — газ светло-зеленого цвета; хлор — легко сжижающийся газ желто-зеленого цвета; бром — тяжелая жидкость красно-бурого цвета; йод — твердое кристаллическое вещество с металлическим блеском. Растворимость простых веществ-галогенов в воде в подгруппе сверху вниз уменьшается. Фтор активно взаимодействует с водой, хлор сравнительно мало растворим в воде, еще менее растворимы в воде бром и йод.

Галогены относятся к *p*-элементам, так как в их атомах электронами заполняется *p*-подуровень внешнего электронного слоя.

Строение внешнего электронного слоя атомов галогенов:



(*n* — номер периода)

Так как у атомов галогенов на внешнем электронном слое имеется один неспаренный электрон, для них характерна валентность I.

Кроме фтора, у атомов всех галогенов в возбужденном состоянии может увеличиваться число неспаренных электронов, а поэтому соответственно числу неспаренных

электронов атомы галогенов в соединениях могут проявлять валентности III, V и VII.

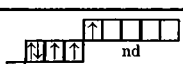
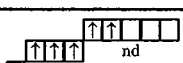
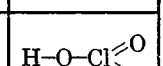
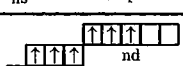
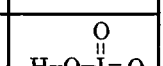
В табл. 40 схематически изображено строение внешнего электронного слоя атомов галогенов (хлора, брома, йода) и указаны валентности элементов в основном и возбужденном состояниях.

Галогены являются **типичными неметаллами.** Среди элементов каждого периода атомы галогенов имеют максимальное сродство к электрону и наибольшее значение электроотрицательности (см. табл. 17). Поэтому при протекании химических реакций они легко присоединяют один недостающий до октета электрон и проявляют **окислительные свойства:**

$$\underset{\text{атом галогена (окислитель)}}{\Gamma^0 + 1\bar{e} = \Gamma^{-1}}, \qquad \underset{\text{молекула галогена (окислитель)}}{\Gamma_2^{\,0} + 2e^- = 2\Gamma^{-1}}$$

Таблица 40

Валентные состояния атомов галогенов

Состояния атома галогена	Строение внешнего электронного слоя	Число неспаренных электронов	Валентность атома галогена	Примеры соединений	
Основное (невозбужденное)		1	I	HF	H–F
Возбужденные		3	III	$HBrO_2$	H–O–Br=O
		5	V	$HClO_3$	
		7	VII	HIO_4	

В образующихся галогенид-ионах проявляется характерная для галогенов степень окисления, равная −1.

Такую степень окисления атомы галогенов проявляют в соединениях с водородом и металлами:

+1–1	+1–1	+2 –1	+1–1
HF	NaF	$CaBr_2$	HBr

Окислительная способность атомов и молекул галогенов сверху вниз в подгруппе **уменьшается от фтора к йоду** ($F_2^0 \rightarrow Cl_2^0 \rightarrow Br_2^0 \rightarrow I_2^0$), так как с увеличением радиуса атома способность галогена присоединять электроны уменьшается, т. е. уменьшаются неметаллические свойства галогенов. Фтор — самый сильный окислитель, так как атом фтора имеет наименьший радиус по сравнению с атомами других галогенов.

Ионы галогенов (кроме F^-) способны отдавать электроны, поэтому они **являются восстановителями.**

Восстановительная способность галогенид-ионов **увеличивается** от хлорид-иона к йодид-иону:

$$Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-.$$

Все галогены легко взаимодействуют с водородом по уравнению:

$$Г_2 + H_2 = 2HГ$$

Галогеноводороды (HF — фтороводород, HCl — хлороводород, HBr — бромоводород, HI — йодоводород) — это газообразные соединения, легко растворяются в воде. Водные растворы галогеноводородов являются **кислотами**: HF — фтороводородная (плавиковая), HCl — хлороводородная (соляная), HBr — бромоводородная, HI — йодоводородная кислота.

В ряду кислот HF → HCl → HBr → HI происходит усиление кислотных свойств. Это можно объяснить тем, что сверху вниз в подгруппе галогенов с увеличением заряда ядра атома увеличиваются радиусы атомов. Поэтому связь (H—Г) между неметаллом, который образует кислоту, и водородом ослабляется. Под действием диполей воды от молекулы HI легче всего отщепляется ион водорода. Из всех бескислородных кислот йодоводородная кислота является самой сильной.

Известен ряд **соединений галогенов с кислородом.** Однако все эти соединения неустойчивы, не получают-

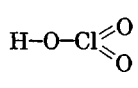
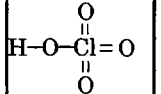
ся при непосредственном взаимодействии элементов с кислородом и могут быть получены только косвенным путем. Из кислородсодержащих соединений наиболее устойчивы соли кислородсодержащих кислот. Во всех кислородсодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительные степени окисления +1, +3, +5 и +7.

В табл. 41 приведены формулы соединений хлора с указанными положительными степенями окисления.

В ряду кислородсодержащих кислот $HClO \rightarrow HClO_2 \rightarrow$ $\rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$ наблюдается усиление кислотных свойств.

Таблица 41

Кислородные соединения хлора

Кислотные оксиды	+1 Cl_2O	+3 Cl_2O_3	+5 Cl_2O_5	+7 Cl_2O_7
Кислоты	$HClO$ Хлорноватистая	$HClO_2$ Хлористая	$HClO_3$ Хлорноватая	$HClO_4$ Хлорная
Графические формулы кислот	H–O–Cl	H–O–Cl=O		
Примеры солей	$NaClO$ Гипохлорит натрия	$Ca(ClO_2)_2$ Хлорит кальция	$Mg(ClO_3)_2$ Хлорат магния	$KClO_4$ Перхлорат калия

ХЛОР

Положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Хлор — это элемент главной подгруппы седьмой группы, относится к галогенам. Атомный (порядковый) номер хлора 17. Относительная атомная масса равна 35,5.

Строение атома хлора изучите, используя материал по общей характеристике галогенов.

Физические свойства

При обычных условиях хлор Cl_2 — газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха, ядовит. Вдыхание даже небольших количеств

хлора вызывает раздражение дыхательных путей и кашель. В одном объеме воды при 20°С растворяется 2,5 объема хлора. Раствор хлора в воде называется **хлорной водой.**

Нахождение в природе

Хлор в природе в свободном состоянии практически не встречается. Широко распространены его соединения: каменная соль NaCl, сильвинит KCl · NaCl и карналлит KCl · $MgCl_2$. Большое количество хлоридов содержится в *морской* воде. Хлор входит в состав зеленого пигмента растений — хлорофилла.

Природный хлор состоит из смеси двух изотопов:

$^{35}_{17}Cl$ (75,5%) и $^{37}_{17}Cl$ (24,5%).

Получение

В промышленности хлор получают электролизом водного раствора или расплава хлорида натрия:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} \underset{\text{на аноде}}{Cl_2\uparrow} + \underset{\text{на катоде}}{H_2\uparrow} + \underset{\text{в растворе}}{2NaOH}$$

$$\underset{\text{расплав}}{2NaCl} \xrightarrow{\text{эл. ток}} \underset{\text{на аноде}}{Cl_2\uparrow} + \underset{\text{на катоде}}{2Na}$$

В лаборатории хлор можно получить действием концентрированной соляной кислоты (при нагревании) на различные окислители, такие как оксид марганца (IV) MnO_2, перманганат калия $KMnO_4$, бертолетова соль $KClO_3$ и др.:

$$4\overset{-1}{H}Cl + \overset{+4}{Mn}O_2 \overset{t^\circ}{=} \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2}\uparrow + 2H_2O$$

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 16\overset{-1}{H}Cl \overset{t^\circ}{=} 2KCl + 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 5\overset{0}{Cl_2}\uparrow + 8H_2O$$

$$\overset{+5}{K}ClO_3 + 6\overset{-1}{H}Cl \overset{t^\circ}{=} KCl + 3\overset{0}{Cl_2}\uparrow + 3H_2O$$

Химические свойства

Хлор Cl_2 — химически активное вещество, взаимодействует с простыми и сложными веществами.

Взаимодействие с простыми веществами

Как сильный окислитель хлор реагирует:

а) с водородом:

$$Cl_2 + H_2 \overset{h\nu}{=} \underset{\text{хлороводород}}{2HCl}$$

($h\nu$ — кванты света, в темноте реакция не идет);

б) с металлами:

$$Cl_2^0 + 2Na^0 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+1\ -1}{NaCl} \qquad \text{хлорид натрия,}$$

$$3Cl_2^0 + 2Fe^0 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+3\ -1}{FeCl_3} \qquad \text{хлорид железа (III);}$$

в) с некоторыми менее электроотрицательными неметаллами:

$$3Cl_2^0 + 2P^0 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+3-1}{PCl_3} \qquad \text{хлорид фосфора (III),}$$

$$Cl_2^0 + S^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+2-1}{SCl_2} \qquad \text{хлорид серы (II).}$$

С кислородом и азотом хлор непосредственно не взаимодействует.

Взаимодействие со сложными веществами

а) Реакция взаимодействия хлора с **водой** идет в две стадии.

На первой стадии процесса образуются две кислоты — соляная HCl и хлорноватистая HClO:

$$Cl_2^0 + H_2O \rightleftarrows \overset{-1}{HCl} + \overset{+1}{HClO}$$

Затем происходит разложение хлорноватистой кислоты:

$$HClO \overset{h\nu}{=} HCl + [O] \rightarrow \text{атомарный кислород}$$

Образованием атомарного кислорода объясняется окисляющее и отбеливающее действие хлора в воде. В хлорной воде погибают микроорганизмы. Органические красители, помещенные в хлорную воду, обесцвечиваются.

б) Обратите внимание, что с **кислотами** хлор не реагирует.

в) Взаимодействие хлора с **растворами щелочей** происходит по-разному в зависимости от условий протекания реакции:

на холоду: $Cl_2^0 + 2NaOH = \underset{\text{Хлорид натрия}}{\overset{-1}{NaCl}} + \underset{\text{Гипохлорит натрия}}{\overset{+1}{NaClO}} + H_2O;$

при нагревании: $3Cl_2^0 + 6KOH \overset{t^\circ}{=} 5\overset{-1}{KCl} + \underset{\text{Хлорат калия}}{\overset{+5}{KClO_3}} + 3H_2O$

г) Хлор взаимодействует с бромидами и иодидами металлов:

$$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2\downarrow$$
$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2\downarrow$$

С фторидами металлов хлор не реагирует, так как его окислительная способность ниже окислительной способности фтора.

д) Хлор легко взаимодействует со **многими органическими веществами**, например с метаном, бензолом и др.:

$$Cl_2 + CH_4 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Хлористый метил}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$Cl_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Хлорбензол}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

Хлороводород и соляная кислота

Химическая связь в молекуле HCl является ковалентной полярной связью:

$$\overset{\delta^+}{H} \overset{\sigma}{—} \overset{\delta^-}{Cl}$$

Хлороводород HCl — бесцветный газ с резким запахом, в воде хорошо растворяется, при 0°C в 1 л воды растворяется около 400 л HCl. Раствор хлороводорода в воде имеет кислую реакцию и называется хлороводородной, или соляной кислотой. Соляная кислота является сильной кислотой, обладает всеми общими свойствами кислот. Электролитическая диссоциация HCl выражается уравнением:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Соляная кислота — активный химический реагент, она взаимодействует:

1) с основаниями и амфотерными гидроксидами:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$$2HCl + Zn(OH)_2 = ZnCl_2 + 2H_2O$$

2) с основными и амфотерными оксидами:

$$2HCl + MgO = MgCl_2 + H_2O$$

$$6HCl + Al_2O_3 = 2AlCl_3 + 3H_2O$$

3) с металлами, которые находятся в ряду напряжений до водорода:

$$Mg^0 + 2HCl = MgCl_2 + H_2^0\uparrow$$

$$2Al^0 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2^0\uparrow$$

4) с солями:

$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$$

Белый осадок

Последняя реакция является **качественной реакцией на хлорид-ион.**

Хлороводород можно **получать:**

а) прямым синтезом из водорода и хлора (см. § 8.2);

б) действием концентрированной серной кислоты на твердые хлориды, например:

$$NaCl(тв) + H_2SO_4(конц) = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

(Отметим, что аналогичным способом можно получать HF, но нельзя получить HBr и HI, так как они являются сильными восстановителями и окисляются серной кислотой до свободных брома и йода.)

Применение хлора и хлороводорода. Физиологическая роль соляной кислоты в организме человека

Хлор используется для отбеливания бумаги и тканей, в производстве пластмасс, для дезинфекции питьевой воды. Хлор является исходным веществом при получе-

нии таких важнейших продуктов, как хлорная известь, фосген, хлороформ, определенные виды моющих средств, ядохимикатов, каучуков и т.д. Огромное количество хлора используется для синтеза хлороводорода, растворением которого в воде получают соляную кислоту.

В организме человека соляная кислота вырабатывается клетками слизистой желудка. Она играет важную физиологическую роль, так как способствует перевариванию белков и убивает различные болезнетворные бактерии.

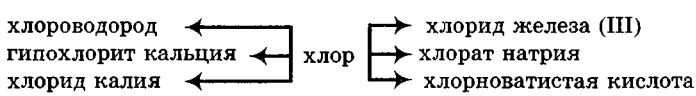
Вопросы для контроля

1. Назовите элементы-галогены и укажите их положение в периодической системе Д. И. Менделеева.
2. Охарактеризуйте физические свойства простых веществ-галогенов.
3. Какие валентности и степени окисления характерны для атомов галогенов в различных соединениях?
4. Как изменяются радиусы атомов, сродство к электрону и электроотрицательность галогенов в подгруппе?
5. Какой из галогенов является самым активным и какой — наименее активным окислителем?
6. Какие свойства — окислительные или восстановительные — проявляют галогенид-ионы?
7. Какой галогенид-ион является самым активным восстановителем?
8. Назовите все галогеноводороды и охарактеризуйте их физические свойства.
9. Какими свойствами обладают водные растворы галогеноводородов?
10. Напишите формулы известных оксидов хлора и назовите их. Напишите формулы кислот, соответствующих этим оксидам. Назовите кислоты.
11. Приведите примеры солей, образованных кислородсодержащими кислотами хлора. Назовите эти соли.
12. Охарактеризуйте физические свойства и физиологическое действие хлора.
13. В виде каких соединений хлор встречается в природе?
14. Как получают хлор в промышленности, в лабораториях?
15. С какими простыми веществами взаимодействует хлор? Какие свойства проявляет хлор в этих реакциях?
16. Как называется раствор хлора в воде?
17. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится взаимодействие хлора с водой?

18. Взаимодействует ли хлор с кислотами?
19. Что образуется при взаимодействии хлора со щелочами на холоду и при нагревании?
20. Почему хлор взаимодействует с бромидами и йодидами металлов и не взаимодействует с фторидами металлов?
21. Охарактеризуйте физические свойства хлороводорода.
22. Как называется раствор хлороводорода в воде?
23. Охарактеризуйте химические свойства хлороводородной (соляной) кислоты.
24. Какая реакция является качественной реакцией на хлорид-ион?
25. Какова физиологическая роль соляной кислоты в организме человека?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Во сколько раз хлор тяжелее воздуха?
2. Какова масса 1 л фтора, 1 л хлора (н. у.)?
3. Напишите уравнения реакций между водородом и галогенами: а) фтором, б) хлором, в) бромом.
4. Напишите уравнения реакций между натрием и фтором, кальцием и хлором, барием и бромом, алюминием и йодом. Назовите полученные соли.
5. Закончите уравнения реакций:
   $F_2 + KCl =$ $Cl_2 + KI =$
   $F_2 + NaBr =$ $Br_2 + KI =$
6. Как осуществить следующие превращения:



7. Как получить хлор, если имеются:
   а) оксид свинца (IV) PbO_2 и соляная кислота HCl;
   б) оксид марганца (IV), хлорид калия и серная кислота?
   Напишите уравнения реакций.
8. Смешали 1 л хлора и 2 л водорода (н. у.). Сколько граммов хлороводорода можно получить из такой смеси? Чему будет равен объем смеси после реакции?
9. Какой объем хлора может быть получен при взаимодействии 2 моль хлороводорода и 3 моль оксида марганца (IV)?
10. Какой объем хлороводорода может быть получен при взаимодействии с водородом 20 л хлора?
11. Применяемая в медицине йодная настойка является 5%-м раствором кристаллического йода в спирте. Какой объем

спирта, плотность которого равна 0,8 г/мл, требуется для приготовления 250 г такого раствора?

Тест № 13
по теме: «Общая характеристика неметаллов. Водород. Галогены»

(Число правильных ответов — 15)

Вариант I

1. Какие из указанных элементов относятся к неметаллам?
   (А) Zn (Б) Cl (В) Pb (Г) H (Д) Mg
2. Какую конфигурацию внешнего электронного слоя имеют атомы элементов главной подгруппы V группы?
   (А) ns^2np^2 (Б) ns^2np^3 (В) $(n-1)d^2ns^2$
   (Г) ns^2np^5 (Д) $(n-1)d^3ns^2$
3. Какие из указанных неметаллов образуют двухатомные молекулы?
   (А) фосфор (Б) фтор
   (В) кислород (Г) криптон
   (Д) кремний
4. В какой из указанных реакций сера играет роль окислителя?
   (А) $S + Cl_2 = SCl_2$ (Б) $S + O_2 = SO_2$
   (В) $2P + 3S = P_2S_3$ (Г) $S + 3F_2 = SF_6$
   (Д) $S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$
5. Какой из указанных неметаллов образует водородное соединение типа $ЭH_2$?
   (А) кремний (Б) сера (В) аргон
   (Г) хлор (Д) мышьяк
6. Какой из указанных оксидов образует кислоту типа $H_2ЭO_3$?
   (А) CO_2 (В) N_2O_3 (В) SO_3
   (Г) P_2O_5 (Д) I_2O_5

7. С какими из указанных веществ реагирует хлор?

Ⓐ Zn Ⓑ BaO Ⓒ $Cu(OH)_2$

Ⓓ H_2 Ⓔ KI

8. С какими из указанных веществ реагирует соляная кислота (HCl)?

Ⓐ P_2O_5 Ⓑ FeS Ⓒ CuO

Ⓓ $Mg(NO_3)_2$ Ⓔ $CuSO_4$

9. С какими из указанных веществ реагирует молекулярный водород (H_2)?

Ⓐ HCl Ⓑ Fe_2O_3 Ⓒ NaCl

Ⓓ Cl_2 Ⓔ KOH

Вариант II

1. Какие из указанных элементов относятся к неметаллам?

Ⓐ Na Ⓑ Hg Ⓒ Br

Ⓓ Bi Ⓔ P

2. Какую конфигурацию внешнего электронного слоя имеют атомы элементов главной подгруппы VI группы?

Ⓐ ns^2np^5 Ⓑ ns^2np^4 Ⓒ $(n-1)d^5ns^1$

Ⓓ ns^2np^6 Ⓔ $(n-1)d^4ns^2$

3. Какие из указанных неметаллов образуют двухатомные молекулы?

Ⓐ йод Ⓑ неон Ⓒ фтор

Ⓓ мышьяк Ⓔ гелий

4. В какой из указанных реакций углерод играет роль окислителя?

Ⓐ $C + O_2 = CO_2$ Ⓑ $2C + O_2 = 2CO$

Ⓒ $C + 2H_2 = CH_4$ Ⓓ $C + CuO = CO + Cu$

Ⓔ $C + 2H_2SO_4$ (к.) $= 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$

5. Какой из указанных неметаллов образует водородное соединение типа ЭН?

Ⓐ N Ⓑ Si Ⓒ I Ⓓ O Ⓔ Ar

6. Какой из указанных оксидов образует кислоту типа $H_3ЭO_4$?

Ⓐ N_2O_3 Ⓑ As_2O_5 Ⓒ SO_3
Ⓓ Cl_2O_5 Ⓔ NO_2

7. С какими из указанных веществ реагирует хлор?

Ⓐ Ca Ⓑ Na_2O Ⓒ $Fe(OH)_3$
Ⓓ P Ⓔ KBr

8. С какими из указанных веществ реагирует соляная кислота (HCl)?

Ⓐ $FeSO_4$ Ⓑ FeS Ⓒ LiOH
Ⓓ $NaNO_3$ Ⓔ $Al_2(SO_4)_3$

9. С какими из указанных веществ реагирует молекулярный водород (H_2)?

Ⓐ CH_4 Ⓑ S Ⓒ Ca
Ⓓ NH_3 Ⓔ KBr

§ 8.4. Халькогены (элементы главной подгруппы VI группы). Кислород, его получение и свойства

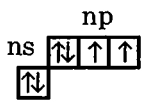
В главной подгруппе шестой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева находятся элементы: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Эти элементы имеют общее название «халькогены», что означает «образующие руды».

Элементы-халькогены при обычных условиях образуют следующие простые вещества: кислород O_2 — бесцветный газ; сера S — твердое кристаллическое вещество желтого цвета; селен, теллур и полоний — твердые вещества с металлическим блеском.

Аналогично галогенам в подгруппе халькогенов сверху вниз с увеличением заряда ядра атома закономерно изменяются свойства элементов: уменьшается их неметаллический характер и усиливаются металличес-

кие свойства. Так, кислород — типичный неметалл, а полоний — металл (радиоактивен).

На внешнем электронном слое атомов халькогенов (табл. 42) содержится шесть электронов, конфигурация внешнего слоя ns^2np^4. Расположение электронов на последнем слое можно изобразить электронно-графической формулой:



Эта формула показывает, что атомы элементов данной подгруппы в невозбужденном состоянии имеют два неспаренных электрона на *p*-подуровне, и поэтому характерная валентность этих элементов равна двум:

I II	I II	I II	I II	I II	III II
H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	K_2S	Al_2S_3

Таблица 42

Некоторые характеристики халькогенов

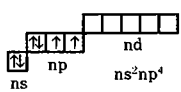
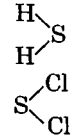
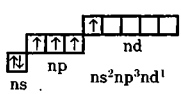
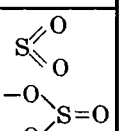
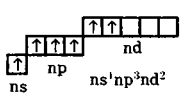
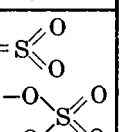
Символ и порядковый номер элемента	Название элемента	Конфигурация внешнего (валентного) слоя атома	Радиус атома, нм	ЭО
$_8O$	Кислород	$2s^22p^4$	0,066	3,5
$_{16}S$	Сера	$3s^23p^4$	0,104	2,6
$_{34}Se$	Селен	$4s^24p^4$	0,117	2,48
$_{52}Te$	Теллур	$5s^25p^4$	0,137	2,01
$_{84}Po$	Полоний	$6s^26p^4$	—	1,76

Для кислорода валентность II является постоянной. Это объясняется так: кислород — элемент второго периода, на внешнем энергетическом уровне ($n = 2$) атома кислорода отсутствует *d*-подуровень, и поэтому невозможно возбуждение атома в пределах второго энергетического уровня, а для перехода спаренных $\bar{e}$-нов второго уровня на третий требуется затрата очень большого количества энергии.

У других элементов данной подгруппы (серы, селена и теллура) спаренные электроны *s*- и *p*-орбиталей легко возбуждаются и могут переходить на соответствующие *d*-орбитали. При этом увеличивается число неспаренных электронов, а значит, и валентность элементов до четырех (IV) и шести (VI).

Таблица 43

Валентные состояния атомов халькогенов

Состояния атома халькогена	Строение внешнего электронного слоя	Число неспаренных электронов	Валентность атома халькогена	Примеры соединений	
Основное (невозбужденное)		2	II	H_2S SCl_2	
Возбужденные		4	IV	SO_2 H_2SO_3	
		6	VI	SO_3 H_2SO_4	

В табл. 43 схематически показано строение внешнего электронного слоя атомов халькогенов (серы, селена, теллура) в основном и возбужденном состояниях.

Халькогены — **окислители,** но более слабые, чем галогены. Для завершения октета атомы халькогенов присоединяют по два недостающих электрона и в соединениях с металлами и водородом имеют отрицательную степень окисления — 2:

$$Э^0 + 2\bar{e} = Э^{-2}$$

↓

атом халькогена (окислитель)

Примеры соединений: $\overset{+2-2}{CaO}$ $\overset{+3-2}{Al_2S_3}$ $\overset{+1\ -2}{H_2Se}$ $\overset{+1\ -2}{H_2Te}$.

Сверху вниз в подгруппе, как и у галогенов, окислительная способность халькогенов уменьшается: $O^0 \rightarrow S^0 \rightarrow Se^0 \rightarrow Te^0$.

Халькогенид-ионы могут только отдавать $\bar{e}$-ны и поэтому являются **восстановителями:**

$$\underset{\text{халькогенид-ион (восстановитель)}}{\underset{\downarrow}{Э^{-2}}} - 2\bar{e} = Э^0$$

Восстановительная способность халькогенид-ионов в указанном направлении увеличивается: $O^{-2} \rightarrow S^{-2} \rightarrow Se^{-2} \rightarrow Te^{-2}$.

Элементы-халькогены образуют **соединения с водородом** одного типа — $H_2Э$, где Э — элемент: H_2O — вода, H_2S — сероводород, H_2Se — селеноводород, H_2Te — теллуроводород. При обычных условиях H_2O — жидкость, остальные халькогеноводороды — газообразные вещества, растворимые в воде. При растворении их в воде образуются соответствующие **кислоты**: H_2S — сероводородная, H_2Se — селеноводородная, H_2Te — теллуроводородная кислота. В ряду кислот $H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$ происходит усиление кислотных свойств.

Для халькогенов известны **оксиды** с общими формулами: $ЭO_2$ и $ЭO_3$. Кислотным оксидам такого типа соответствуют **кислоты** $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$. В кислотных оксидах и в кислотах проявляются характерные степени окисления +4 и+6.

H_2SO_3 Сернистая кислота	$\rightarrow$	H_2SO_4 Серная кислота	Стрелками показано увеличение силы кислот
H_2SeO_3 Селенистая кислота	$\rightarrow$	H_2SeO_4 Селеновая кислота	
H_2TeO_3 Теллуристая кислота	$\rightarrow$	H_2TeO_4 Теллуровая кислота	

КИСЛОРОД

Кислород — элемент с порядковым номером 8, его относительная атомная масса 15,999 ≈ 16. Находится во втором периоде, в главной подгруппе VI группы. Электронное строение атома кислорода и его валентные возможности рассмотрены выше.

В большинстве своих соединений кислород имеет степень окисления —2. В пероксидах водорода и металлов (H_2O_2, Na_2O_2, CaO_2 и др.) степень окисления кислорода −1. Существует единственное соединение, в котором кислород имеет положительную степень окисления +2 — это фторид кислорода OF_2 (фтор — единственный элемент, ЭО которого больше ЭО кислорода, равной 3,5).

Нахождение в природе

Природный кислород состоит из 3 стабильных изотопов: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O (преобладает ^{16}O).

Кислород в виде простого вещества O_2 входит в состав атмосферного воздуха (≈ 21% по объему). В связанном виде элемент кислород — составная часть воды, различных минералов, многих органических веществ. На долю кислорода приходится 47,2% массы земной коры. Кислород составляет 50—85% массы тканей растений и животных. Вообще он является самым распространенным элементом на Земле.

Физические свойства

В свободном виде кислород существует в двух аллотропных модификациях: O_2 и O_3. Простое вещество O_2, как и элемент, называется **кислородом**. Простое вещество O_3 имеет название **озон**. Озон существует в верхних слоях атмосферы и образует так называемый «озоновый слой», который защищает Землю и ее обитателей от губительного ультрафиолетового излучения Солнца.

Обычный кислород O_2 — газ без цвета и запаха, температура кипения −183°С, тяжелее воздуха, плотность 1,43 г/л. В воде малорастворим: в 1 л ее при н. у. растворяется 0,04 г кислорода.

Электронное строение молекулы кислорода

Характер химической связи в молекуле кислорода O_2, а соответственно и некоторые свойства молекулярного кислорода необъяснимы с позиций теории общих электронных пар, рассмотренной в § 3.7. Однако они становятся понятны при использовании другого способа описания ковалентной связи — **метода молекулярных орбиталей**. Не вдаваясь в суть этого метода, укажем лишь некоторые его постулаты:

1. При образовании ковалентной связи между атомами из их атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО). Число МО равно числу АО, участвующих в их образовании.
2. Молекулярные орбитали делятся на связывающие, энергия которых меньше энергии АО, и разрыхляющие, энергия которых больше энергии АО.
3. Молекулярные орбитали, как и ковалентные связи, бывают двух типов: σ- и π-орбитали.
4. Электроны заполняют МО, как и АО, в соответствии с принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Гунда.
5. Молекула является устойчивой только в том случае, если число электронов на связывающих МО больше числа электронов на разрыхляющих МО, так как именно в этом случае энергия молекулы будет меньше, чем суммарная энергия изолированных атомов, участвующих в образовании этой молекулы.

На рис. 27 показана схема образования МО в молекуле O_2 (учитываются только валентные $2p$-электроны атомов кислорода). Наличие двух неспаренных электронов на разрыхляющих π-МО обусловливает парамагнитные свойства молекулярного кислорода.

Получение

Промышленный способ получения кислорода заключается в сжижении воздуха при низких температурах и его дальнейшей фракционной перегонке. Вначале из жидкого воздуха отгоняется газообразный азот (так как его

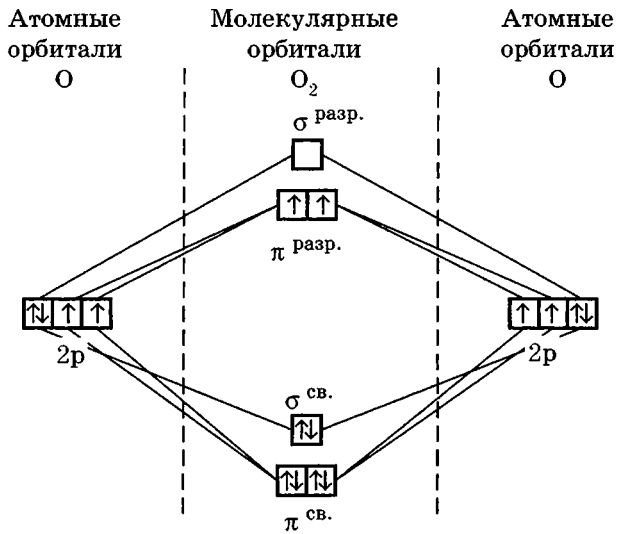


Рис. 27. Схема образования молекулярных орбиталей в молекуле кислорода

температура кипения ниже, чем у кислорода), а в жидком состоянии остается почти чистый кислород.

Лабораторные методы получения O_2 достаточно многочисленны. Укажем наиболее часто используемые:

1. Разложение бертолетовой соли (хлората калия) при нагревании в присутствии оксида марганца (IV) в качестве катализатора:

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{t^\circ} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

2. Термическое разложение перманганата калия:

$$2KMnO_4 \overset{t^\circ}{=} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

3. Термическое разложение нитратов щелочных металлов, например:

$$2NaNO_3 \overset{t^\circ}{=} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

4. Каталитическое разложение пероксида водорода:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2\uparrow$$

5. Взаимодействие пероксидов щелочных металлов с углекислым газом:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$$

6. Электролиз водных растворов щелочей или солей кислородсодержащих кислот. Сущность происходящих при этом процессов сводится к разложению воды под действием электрического тока:

$$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Химические свойства

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме легких инертных газов (He, Ne, Ar), причем со всеми простыми веществами, кроме фтора, хлора, золота и платиновых металлов, он взаимодействует непосредственно.

Во **всех** реакциях O_2 играет роль окислителя.

При взаимодействии кислорода с простыми веществами — металлами и неметаллами — обычно образуются **оксиды**; например:

$$4Li + O_2 = 2Li_2O \qquad 4P + 5O_2 \xrightarrow{60^\circ C} 2P_2O_5$$

$$2Ca + O_2 = 2CaO \qquad S + O_2 \xrightarrow{250^\circ C} SO_2$$

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{300^\circ C} 2CuO \qquad C + O_2 \xrightarrow{700^\circ C} CO_2$$

Однако имеются и исключения. Например, при окислении таких щелочных металлов, как натрий и калий, образуются главным образом пероксиды:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2 \qquad (Na—O—O—Na)$$

Почти все реакции с участием O_2 экзотермичны, за редким исключением; например:

$$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{>1500^\circ C} 2NO - Q.$$

Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является выделение теплоты и света. Такие реакции называются **горением.**

В кислороде могут окисляться (в частности, гореть) многие сложные неорганические и органические вещества.

Например, при горении аммиака в кислороде (на воздухе) образуются азот и вода:

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2N_2 + 6H_2O,$$

а при каталитическом окислении аммиака — оксид азота (II) и вода:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{P,\ t^\circ} 4NO + 6H_2O$$

Сероводород H_2S в избытке кислорода сгорает с образованием оксида серы (IV) и воды:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O,$$

а при недостатке кислорода медленно окисляется до свободной серы:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

В кислороде сгорают практически все органические вещества. Продуктами полного сгорания углеводородов и кислородсодержащих органических соединений являются углекислый газ и вода; например:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

При сгорании азотсодержащих органических веществ кроме CO_2 и H_2O образуется свободный азот; например:

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2N_2 + 10H_2O$$

Кроме реакций горения существует много реакций неполного окисления различных органических веществ, которые будут подробно рассмотрены в ч. III настоящего пособия.

Еще более сильным окислителем, чем O_2, является озон O_3. В частности, в отличие от O_2, он окисляет иодид калия до свободного йода, что используется для качественного и количественного определения озона:

$$O_3 + 2KI + H_2O = I_2 \downarrow + 2KOH + O_2 \uparrow$$

(Выделющийся йод обнаруживают по посинению крахмала.)

Роль кислорода в природе и его применение

Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода совершается один из важнейших процессов — дыхание. Окисление кислородом углеводов, жиров и белков служит источником энергии живых организмов. Важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение погибших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном итоге в CO_2, H_2O и N_2), а последние вновь вступают в общий круговорот.

Единственным источником, пополняющим атмосферу кислородом, является жизнедеятельность зеленых растений (процесс фотосинтеза). Поэтому серьезной экологической проблемой является сохранение растительного мира нашей планеты.

Свыше 60% всего промышленного кислорода используется в металлургии. При выплавке чугуна и стали (в доменном, кислородно-конверторном и мартеновском производствах) для интенсификации процессов окисления применяется кислородное дутье или дутье обогащенным кислородом воздухом. Кислород в смеси с ацетиленом используют также для сварки и резки металлов. Широкое применение кислород находит практически во всех отраслях химической промышленности. Кислород используют в лечебных целях в медицине (кислородные подушки, кислородные коктейли и др.).

Вопросы для контроля

1. Какие элементы относятся к халькогенам?
2. Где расположены халькогены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева?
3. Сколько электронов в атомах халькогенов на внешнем электронном слое? Какова общая конфигурация внешнего электронного слоя атомов халькогенов?
4. Сколько неспаренных электронов имеют атомы халькогенов в невозбужденном состоянии?
5. Какую валентность имеет кислород? Почему валентность кислорода является постоянной величиной?

6. Какую валентность могут проявлять сера, селен и теллур?
7. Какова общая форма водородных соединений элементов подгруппы халькогенов?
8. Что образуется при растворении халькогеноводородов в воде?
9. Как называются халькогеноводородные кислоты, какая из них наиболее сильная?
10. Какие оксиды характерны для халькогенов? Какие кислоты им соответствуют?
11. Напишите молекулярные и графические формулы селенистой и селеновой кислот. Какая из них более сильная?
12. Какие степени окисления может иметь кислород в своих соединениях? Какая из степеней окисления для него наиболее характерна?
13. Какие аллотропные модификации образует кислород?
14. Каковы физические свойства простого вещества кислорода?
15. Как получают кислород в промышленности?
16. Каковы лабораторные способы получения кислорода?
17. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?
18. Какие реакции называются реакциями горения?
19. К какому классу относятся вещества, которые обычно образуются при окислении кислородом металлов и неметаллов?
20. Какова роль кислорода в природных процессах?
21. Какое применение в промышленности находит кислород?

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

   а) $KClO_3 \rightarrow O_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow O_2 \rightarrow H_2O \rightarrow O_2 \rightarrow P_2O_5$;

   б) $KNO_3 \rightarrow O_2 \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow O_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CH_3OH \rightarrow CO_2$

   $\downarrow$

   $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$
2. Найдите, какая масса кислорода вступила в реакцию, если получено: а) 71 г оксида фосфора (V); б) 4,4 г оксида углерода (IV); в) 4 г оксида магния; г) 4,5 г оксида азота (II).
3. Какова масса 1 л смеси, содержащей 10 об.% озона и 90 об.% кислорода (н.у.)?

4. Рассчитайте, в каком случае выделяется больше кислорода: при разложении 1 моль пероксида водорода H_2O_2 или 1 моль хлората калия $KClO_3$.
5. Плотность смеси озона с кислородом по водороду равна 18. Найдите, исходя из этого, объемный состав смеси.
6. Какой из оксидов железа — Fe_3O_4 или Fe_2O_3 — богаче железом?
7. Запишите уравнение реакции горения по следующим данным: простое вещество реагирует с кислородом в массовом отношении 5 : 2, при этом образуется оксид двухвалентного металла.
8. При полном сгорании сероводорода объемом 11,2 л (н.у.) выделилось 251,2 кДж теплоты. Определите, сколько теплоты выделится при сжигании сероводорода количеством 2 моль.
9. При полном разложении 56,1 г смеси $KClO_3$ и $KMnO_4$ образовалось 8,96 л кислорода. Определите состав исходной смеси в процентах (по массе).
10. При нагревании 245 г бертолетовой соли часть ее разложилась с выделением кислорода, а остальная часть соли — с образованием перхлората калия и хлорида калия. Определите процентное содержание перхлората калия в твердом остатке, если выделилось 13,44 л кислорода (н. у.).
11. Методом электронного баланса найдите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:
$Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$,
$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + NO_2 + O_2$,
$H_2O_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow O_2 + K_4[Fe(CN)_6] + K_2H_2[Fe(CN)_6]$.

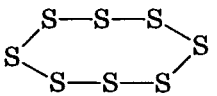
§ 8.5. Сера и ее важнейшие соединения

Положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Сера — это элемент, находящийся в главной подгруппе VI группы, в 3-м периоде. Порядковый (атомный) номер 16. Заряд ядра атома равен +16. Относительная атомная масса приблизительно равна 32.

Строение атома серы изучите, используя материал **по общей характеристике халькогенов.**

Физические свойства

Известны три **аллотропные модификации серы:** ромбическая, или α-сера; моноклинная, или β-сера, и пластическая, или каучукоподобная. Наиболее устойчивая модификация — ромбическая, именно в таком виде сера встречается в природе в свободном состоянии. Ромбическая сера состоит из циклических молекул S_8, в которых атомы серы соединены одинарными ковалентными связями:



Ромбическая сера — твердое кристаллическое вещество желтого цвета, не растворяется в воде. Хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 и некоторых других органических растворителях. Температура плавления ромбической серы +112,8°, при температуре +444,6° сера кипит.

Нахождение в природе

В природе сера находится как в свободном состоянии, так и в виде соединений. Важнейшие из них следующие: FeS_2 — пирит, или железный (серный) колчедан, CuS — медный блеск, Ag_2S — серебряный блеск, PbS — свинцовый блеск. Сера часто встречается в виде сульфатов: гипса — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; мирабилита, или глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; горькой (английской) соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и др. Сера входит в состав нефти, каменного угля, содержится в растительных и животных организмах (в составе белков).

Получение

Серу, содержащуюся в свободном состоянии (в виде включений) в горных породах, выплавляют из них в специальных аппаратах — автоклавах.

В лабораторных условиях свободную серу можно получить, например, при сливании растворов серово-

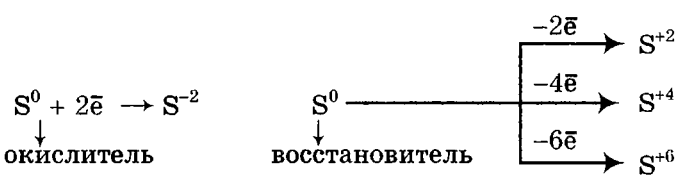
дородной и сернистой кислот, при неполном сгорании сероводорода:

$$\overset{+4}{H_2SO_3} + 2\overset{-2}{H_2S} = 3S^0\downarrow + 3H_2O$$

$$2\overset{-2}{H_2S} + O_2^0 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{-2}{H_2O} + 2S^0$$

Химические свойства

Сера — **типичный активный неметалл.** Она реагирует с простыми и сложными веществами. В химических реакциях сера может быть как окислителем, так и восстановителем. Это зависит от окислительно-восстановительных свойств веществ, с которыми она реагирует. Сера проявляет свойства **окислителя** при взаимодействии с простыми веществами — восстановителями (металлами, водородом, некоторыми неметаллами, имеющими меньшую ЭО). **Восстановителем** сера является по отношению к более сильным окислителям (кислороду, галогенам и кислотам-окислителям).



Взаимодействие серы с простыми веществами

Сера реагирует

как *окислитель:*	как *восстановитель:*
а) с металлами:	а) с кислородом:
$2Na^0 + S^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+1\ -2}{Na_2S}$	$S^0 + O_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4-2}{SO_2}$;
	б) с хлором:
$2Al^0 + 3S^0 = \overset{+3\ -2}{Al_2S_3}$;	$S^0 + Cl_2^0 = \overset{+2-1}{SCl_2}$;

б) с углеродом:

$$C^0 + 2S^0 = \overset{+4-2}{CS_2};$$

в) с фтором:

$$S^0 + 3F_2^0 = \overset{+6-1}{SF_6}$$

в) с фосфором:

$$2P^0 + 3S^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+3-2}{P_2S_3}$$

г) с водородом:

$$H_2^0 + S^0 \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} \overset{+1-2}{H_2S}.$$

Взаимодействие со сложными веществами

а) В воде сера не растворяется и даже не смачивается водой;

б) как **восстановитель** сера взаимодействует с кислотами-окислителями (HNO_3, H_2SO_4) при нагревании:

$$\underset{\text{восстановитель}}{S^0} + 2\overset{+6}{H_2SO_4}\ \text{конц.} \overset{t^\circ}{=} \overset{+4}{3SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

$$\underset{\text{восстановитель}}{S^0} + 2\overset{+5}{HNO_3}\ \text{разб.} \overset{t^\circ}{=} \overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{+3}{2NO}\uparrow,$$

$$\underset{\text{восстановитель}}{S^0} + 6\overset{+5}{HNO_3}\ \text{конц.} \overset{t^\circ}{=} \overset{+6}{H_2SO_4} + 6\overset{+4}{NO_2}\uparrow + 2H_2O;$$

в) проявляя свойства и **окислителя,** и **восстановителя,** сера вступает в реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) с растворами щелочей при нагревании:

$$3S^0 + 6NaOH \overset{t^\circ}{=} 2\overset{-2}{Na_2S} + \overset{+4}{Na_2SO_3} + 3H_2O$$

Применение

Сера широко применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства, для вулканизации каучука, в производстве спичек, пороха и т. д. В медицине серу используют для лечения кожных заболеваний.

СЕРОВОДОРОД И СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Сера с водородом образует летучее соединение — сероводород H_2S. Сероводород — это бесцветный газ с неприятным запахом, ядовит. В природе сероводород

образуется при гниении белковых веществ, содержится в воде минеральных источников. При комнатной температуре в одном объеме воды растворяется 2,5 объема сероводорода.

Кислотно-основные свойства

Раствор сероводорода в воде — сероводородная вода — является слабой двухосновной кислотой, поэтому диссоциирует ступенчато:

$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$ $HS^- \rightarrow$ гидросульфид-ион,

$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$ $S^{2-} \rightarrow$ сульфид-ион.

Сероводородная кислота имеет все общие свойства кислот. Она реагирует с: а) основными оксидами, б) основаниями, в) солями, г) металлами:

а) $H_2S + CaO = CaS + H_2O$

б) $H_2S + NaOH \rightleftarrows NaHS + H_2O$

$H_2S + OH^- \rightleftarrows HS^- + H_2O$

$H_2S + 2NaOH \rightleftarrows Na_2S + 2H_2O$

$H_2S + 2OH^- \rightleftarrows S^{2-} + 2H_2O$

в) $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$

$Cu^{2+} + H^2S = CuS\downarrow + 2H^+$

г) $Ca + H_2S = CaS + H_2\uparrow$.

Все кислые соли сероводородной кислоты — гидросульфиды, например NaHS, $Ca(HS)_2$ хорошо растворимы в воде. Нормальные соли — сульфиды растворяются в воде по-разному. **Растворимыми** являются сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфид аммония $(NH_4)_2S$. Сульфиды остальных металлов **в воде нерастворимы**, а сульфиды меди, свинца, серебра, ртути и некоторых других металлов (тяжелых) **не растворяются даже в кислотах** (кроме азотной кислоты).

Некоторые сульфиды имеют характерную окраску: PbS и CuS — черную, CdS — желтую, ZnS, MgS — белую, MnS — розовую. Это свойство используется в аналитической химии для открытия катионов.

Качественной реакцией на сероводородную кислоту и ее растворимые соли (т. е. на сульфид-ион S^{2-}) является взаимодействие их с растворимыми солями свинца.

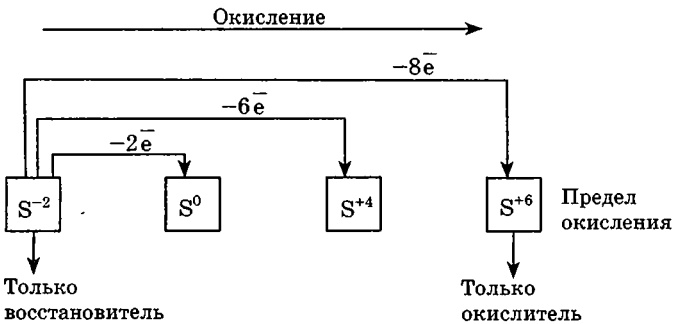
При этом выделяется осадок сульфида свинца (II) PbS черного цвета:

$$Na_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS\downarrow + 2NaNO_3$$

$$\mathbf{S^{2-} + Pb^{2+} = PbS\downarrow}$$

Окислительно-восстановительные свойства

В окислительно-восстановительных реакциях как газообразный сероводород, так и сероводородная кислота проявляют сильные восстановительные свойства, так как атом серы в H_2S имеет низшую степень окисления −2, а поэтому может только окисляться. Это отражено в ниже приведенной схеме:



Являясь восстановителем, сероводород легко окисляется:

а) кислородом воздуха:

$$2\overset{-2}{H_2S} + O_2^0 = 2\overset{-2}{H_2O} + 2S^0 \text{ (при недостатке } O_2)$$

$$2\overset{-2}{H_2S} + 3O_2^0 = 2\overset{+4-2}{SO_2} + 2\overset{-2}{H_2O} \text{ (в избытке } O_2);$$

б) бромной водой Br_2:

$$\overset{-2}{H_2S} + Br_2^0 = 2\overset{-1}{HBr} + \overset{0}{S}\downarrow.$$

Бромная вода (Br_2), имеющая желто-оранжевый цвет, при пропускании через нее сероводорода обесцвечивается;

в) раствором перманганата калия $KMnO_4$:

$$5\overset{-2}{H_2S} + 2\overset{+7}{KMnO_4} + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\overset{+2}{MnSO_4} + 5S^0\downarrow + 8H_2O$$

При пропускании сероводорода через раствор перманганата калия происходит его обесцвечивание.

Сероводородная кислота окисляется не только сильными окислителями, такими как кислород, галогены, перманганат калия, но и более слабыми, например солями железа (III), сернистой кислотой и т. д.:

$$2\overset{+3}{Fe}Cl_3 + H_2\overset{-2}{S} = 2\overset{+2}{Fe}Cl_2 + S^0\downarrow + 2HCl$$

$$\overset{+4}{H_2}SO_3 + 2H_2\overset{-2}{S} = 3S^0\downarrow + 3H_2O$$

Применение

Сероводородная вода (раствор H_2S в воде) издавна применяется в медицине для лечения ревматизма и кожных заболеваний. Сероводород является одним из компонентов минеральных вод.

ОКСИДЫ СЕРЫ

Сера с кислородом образует два оксида: SO_2 — оксид серы (IV) и SO_3 — оксид серы (VI).

Оксид серы (IV) — SO_2 (сернистый газ, сернистый ангидрид)

Физические свойства

Сернистый газ — это 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 сернистого газа, при этом образуется сернистая кислота — H_2SO_3.

Химические свойства

Рассмотрим кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства SO_2.

Кислотно-основные свойства

Сернистый газ — типичный **кислотный оксид**. Он взаимодействует:

а) с основаниями, образуя два типа солей: кислые (гидросульфиты) и средние (сульфиты):

$$SO_2 + NaOH = NaHSO_3$$ Гидросульфит натрия

$$SO_2 + 2NaOH = \underset{\text{Сульфит натрия}}{Na_2SO_3} + H_2O;$$

б) с основными оксидами:

$$SO_2 + CaO = CaSO_3; \qquad SO_2 + K_2O = K_2SO_3;$$

в) с водой:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$ Сернистая кислота

Сернистая кислота существует только в растворе, относится к двухосновным кислотам. Уравнения ступенчатой диссоциации сернистой кислоты:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightarrow \text{гидросульфит-ион},$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow \text{сульфит-ион}.$$

Сернистая кислота обладает всеми общими свойствами кислот.

Окислительно-восстановительные свойства

В окислительно-восстановительных процессах сернистый газ SO_2 может быть как **окислителем**, так и **восстановителем**, потому что атом серы в этом соединении имеет промежуточную степень окисления +4.

Как **окислитель** SO_2 реагирует с более сильными восстановителями, например с сероводородом:

$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2\overset{-2}{S} = 3S^0\downarrow + 2H_2O$$

Как **восстановитель** SO_2 реагирует с более сильными окислителями, например с кислородом в присутствии катализатора, с хлором и т. д.:

$$2\overset{+4}{S}O_2 + O_2^0 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+6-2}{S}O_3$$

$$\overset{+4}{S}O_2 + Cl_2^0 + 2H_2O \overset{\text{кат.}}{=} \overset{+6}{H_2S}O_4 + 2\overset{-1}{H}Cl$$

Получение

1) Сернистый газ образуется при горении серы:

$$S + O_2 \overset{t^\circ}{=} SO_2$$

2) В промышленности сернистый газ получают при обжиге пирита:

$$4\overset{+2\,-1}{FeS_2} + 11\overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+3\,-2}{Fe_2O_3} + 8\overset{+4}{SO_2}$$

3) В лаборатории сернистый газ можно получить:

а) при действии кислот на соли сернистой кислоты:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \overset{t^\circ}{=} Na_2SO_4 + H_2SO_3 \begin{cases} \nearrow SO_2\uparrow \\ \searrow H_2O \end{cases}$$

б) при взаимодействии концентрированной серной кислоты с тяжелыми металлами:

$$Cu + 2H_2SO_4 \overset{t^\circ}{=} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Применение

Сернистый ангидрид находит широкое применение в текстильной промышленности для отбеливания различных изделий. Кроме того, его используют для уничтожения вредных микроорганизмов. В больших количествах сернистый газ идет на получение серной кислоты.

Оксид серы (VI) — SO_3 (серный ангидрид)

Физические свойства

Серный ангидрид SO_3 — это бесцветная жидкость, которая при температуре ниже 17° С превращается в белую кристаллическую массу. Очень хорошо поглощает влагу (гигроскопичен).

Химические свойства

Кислотно-основные свойства

Как типичный **кислотный** оксид серный ангидрид взаимодействует:

а) с основаниями, образуя два типа солей — кислые (гидросульфаты) и средние (сульфаты):

$$SO_3 + NaOH = NaHSO_4$$ Гидросульфат натрия

$$SO_3 + 2NaOH = \underset{\text{Сульфат натрия}}{Na_2SO_4} + H_2O,$$

б) с основными оксидами:

$$SO_3 + CaO = CaSO_4$$ Сульфат кальция;

в) с водой:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$ Серная кислота

Особым свойством серного ангидрида является его способность хорошо растворяться в серной кислоте. Раствор серного ангидрида в серной кислоте имеет название **олеум.**

Образование олеума: $H_2SO_4 + nSO_3 = \underset{\text{Олеум}}{H_2SO_4 \cdot nSO_3}$.

При $n = 1$ образуются бесцветные кристаллы пиросерной кислоты:

$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$ Пиросерная кислота

Окислительно-восстановительные свойства

Оксид серы (VI) характеризуется сильными **окислительными свойствами** (обычно восстанавливается до SO_2), например:

$$\overset{+6}{3SO_3} + \overset{-2}{H_2S} = \overset{+4}{4SO_2} + H_2O$$

Получение

Серный ангидрид образуется при окислении сернистого газа:

$$2SO_2 + O_2 \overset{t^\circ,\ кат.}{\rightleftharpoons} 2SO_3$$

Применение

В чистом виде серный ангидрид практического значения не имеет. Он получается как промежуточный продукт при производстве серной кислоты.

СЕРНАЯ КИСЛОТА

Физические свойства

Серная кислота — это тяжелая маслянистая жидкость без цвета и запаха, гигроскопична; хорошо растворяется в воде. При растворении концентрированной серной кислоты в воде выделяется большое количество тепла, поэтому ее надо осторожно приливать в воду (а не наоборот!) и перемешивать раствор.

Раствор серной кислоты в воде с содержанием H_2SO_4 менее 70% обычно называют **разбавленной серной кислотой.** Раствор серной кислоты в воде с содержанием H_2SO_4 более 70% обычно называют **концентрированной серной кислотой.**

Химические свойства

Кислотно-основные свойства

Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства сильных кислот. Ее диссоциация (ионизация) выражается следующим уравнением:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Разбавленная серная кислота реагирует:

а) с основными оксидами:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O;$$

б) с основаниями: $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$;

в) с солями: $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$

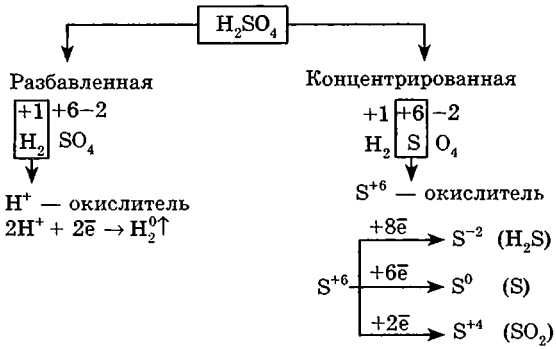
$$\mathbf{SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow}$$

Процесс взаимодействия ионов Ba^{2+} с сульфат-ионами SO_4^{2-} приводит к образованию белого нерастворимого осадка $BaSO_4$. Это **качественная реакция на сульфат-ион.**

Окислительно-восстановительные свойства

В разбавленной H_2SO_4 окислителями являются ионы водорода H^+, а в концентрированной — сульфат-ионы SO_4^{2-}.

Ионы SO_4^{2-} являются более сильными окислителями, чем ионы H^+ (см. схему).



В *разбавленной серной кислоте* растворяются металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся до водорода. При этом образуются сульфаты металлов и выделяется водород:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Металлы, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся после водорода (Cu, Ag, Hg, Au), не реагируют с разбавленной серной кислотой:

$$Cu + H_2SO_4 \neq$$

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем, особенно при нагревании. Она окисляет многие металлы, неметаллы и некоторые органические вещества.

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами, которые в электрохимическом ряду напряжений находятся после водорода (Cu, Ag, Hg), образуются сульфаты металлов, а также продукт восстановления серной кислоты — SO_2.

Более активными металлами (Zn, Al, Mg) концентрированная серная кислота может восстанавливаться до свободной серы или сероводорода. Например, при взаимодействии серной кислоты с цинком, магнием, алюминием в зависимости от концентрации кислоты одновременно могут образовываться различные продукты восстановления серной кислоты — SO_2, S, H_2S:

$$Zn^0 + 2\overset{+6}{H_2}SO_4 = \overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{+4}{SO_2}\uparrow + 2H_2O$$

$$3Zn^0 + 4\overset{+6}{H_2S}O_4 = 3\overset{+2}{Zn}SO_4 + S^0\downarrow + 4H_2O$$

$$4Zn^0 + 5\overset{+6}{H_2S}O_4 = 4\overset{+2}{Zn}SO_4 + \overset{-2}{H_2S}\uparrow + 4H_2O$$

На холоду концентрированная серная кислота пассивирует некоторые металлы, например алюминий и железо, поэтому ее перевозят в железных цистернах:

$$Fe + \underset{\text{конц.}}{H_2SO_4} \neq \text{(на холоду)}$$

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 окисляет некоторые неметаллы (серу, углерод и др.), восстанавливаясь до оксида серы (IV) SO_2:

$$S^0 + 2\underset{\text{конц.}}{\overset{+6}{H_2S}O_4} = 3\overset{+4}{SO_2}\uparrow + 2H_2O,$$

$$C^0 + 2\underset{\text{конц.}}{\overset{+6}{H_2S}O_4} = 2\overset{+4}{SO_2}\uparrow + \overset{+4}{CO_2}\uparrow + 2H_2O$$

Получение и применение

В промышленности серную кислоту получают контактным способом. Процесс получения происходит в три стадии:

1. Получение SO_2 путем обжига пирита:

$$4FeS_2 + 11O_2 \overset{t^\circ}{=} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

2. Окисление SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора — оксида ванадия (V):

$$2SO_2 + O_2 \overset{t^\circ}{\underset{V_2O_5}{\rightleftharpoons}} 2SO_3$$

3. Растворение SO_3 в ранее произведенной серной кислоте:

$$nSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot nSO_3$$

Полученный **олеум** перевозят в железных цистернах. Из олеума получают серную кислоту нужной концентрации, приливая его в воду. Это можно выразить схемой:

$$H_2SO_4 \cdot nSO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Серная кислота находит разнообразное применение в самых различных областях народного хозяйства. Ее используют для осушки газов, в производстве других кислот, для получения удобрений, различных красителей и т.д.

СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Физические свойства

Как двухосновная кислота H_2SO_4 дает два ряда солей: средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты). В твердом состоянии получены лишь гидросульфаты активных металлов: $KHSO_4$, $NaHSO_4$ и др.

Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде (малорастворим $CaSO_4$, еще менее $PbSO_4$ и практически нерастворим $BaSO_4$). Некоторые сульфаты, содержащие кристаллизационную воду, называются купоросами:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ медный купорос,

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ железный купорос.

Химические свойства

Соли серной кислоты имеют все общие свойства солей. Особенным является их отношение к нагреванию.

Сульфаты активных металлов (Na, K, Ba) не разлагаются даже при 1000°C, а других (Cu, Al, Fe) — распадаются при небольшом нагревании на оксид металла и SO_3:

$$Na_2SO_4 \overset{t^\circ}{\not=}$$

$$CuSO_4 \overset{t^\circ}{=} CuO + SO_3$$

Применение

Горькая соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ применяются как слабительное, сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ используют для изготовления гипсовых повязок. Находят применение и другие соли серной кислоты.

Вопросы для контроля

1. Охарактеризуйте положение серы в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.
2. Какие степени окисления характерны для серы в соединениях?
3. Охарактеризуйте физические свойства серы.
4. В каком виде сера находится в природе?
5. Как можно получить серу в лабораторных условиях?
6. Охарактеризуйте химические свойства серы. Приведите примеры уравнений реакций, в которых сера играет роль окислителя, восстановителя.
7. Составьте уравнения реакций образования сероводорода из:

   а) серы и водорода;

   б) сульфидов железа и соляной кислоты.
8. Каковы физические свойства сероводорода?
9. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты.
10. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства сероводородной кислоты.
11. Дайте краткую характеристику солей сероводородной кислоты.
12. Что является качественной реакцией на сероводородную кислоту и ее растворимые соли?
13. Охарактеризуйте физические свойства сернистого газа.
14. Как получают сернистый газ: а) в промышленности, б) в лаборатории? Напишите уравнения происходящих при этом реакций.
15. Приведите примерй реакций, в которых:

   а) сернистый газ играет роль кислотного оксида;

   б) сернистый газ играет роль окислителя;

   в) сернистый газ проявляет восстановительные свойства.
16. Где применяется сернистый газ?
17. Каковы физические и химические свойства серного ангидрида?
18. Охарактеризуйте физические свойства серной кислоты.
19. Какие свойства имеет разбавленная серная кислота?

20. Чем обусловлено различие окислительных свойств разбавленной и концентрированной серной кислоты?
21. Чем отличается действие разбавленной и концентрированной серной кислоты на металлы?
22. Каким способом получают серную кислоту в промышленности?
23. Какая реакция является качественной на сульфат-ион?
24. Где применяются серная кислота и ее соли?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Напишите формулы солей, которые могут образовать сероводородная кислота и металлы: натрий Na, кальций Ca и алюминий Al.
2. Напишите уравнения реакций получения из простых веществ сульфидов, отвечающих высшим степеням окисления элементов 3-го периода.
3. Вычислите массу сульфида цинка, которая образуется при взаимодействии 2,24 л сероводорода (н.у.) с раствором ацетата цинка.
4. Какое количество сернистого газа можно получить из 1 т руды, содержащей 48% пирита?
5. Вычислите массовую долю сероводородной кислоты в растворе, полученном при растворении 44,8 л (н.у.) сероводорода в 20 л воды.
6. Какой объем воздуха потребуется для полного сжигания 3,2 кг серы? Сколько литров сернистого газа при этом образуется? (Условия нормальные.)
7. Сколько граммов гидроксида калия потребуется для полной нейтрализации 20 г 5%-го раствора сернистой кислоты?
8. Вычислите массу образующейся свободной серы, если через раствор, содержащий 1,58 г перманганата калия, пропустили 2,24 л сероводорода в присутствии серной кислоты (при н.у.).
9. Какой объем при н.у. занимают:

   а) 128 г SO_2; б) 4 моль SO_2; в) $24{,}08 \cdot 10^{23}$ молекул SO_2?
10. Сколько граммов сернистого газа выделится при взаимодействии 6,4 г меди с избытком концентрированной серной кислоты?
11. Составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса:

$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

$KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4$

12. Какую массу сульфита натрия нужно взять для получения 5,6 л SO_2 (н. у.)?
13. К раствору 49 г серной кислоты добавили 45 г гидроксида натрия. Какая соль образуется и какова ее масса в полученном растворе?
14. Как действует разбавленная и концентрированная серная кислота на магний, алюминий? Напишите уравнения реакций.
15. Закончите уравнения следующих реакций:

а) H_2SO_4 (конц.) + Ag →

б) H_2SO_4 (разб.) + Mg →

в) $CaCO_3 + SO_3 \rightarrow$

г) H_2SO_4 (разб.) + Al →

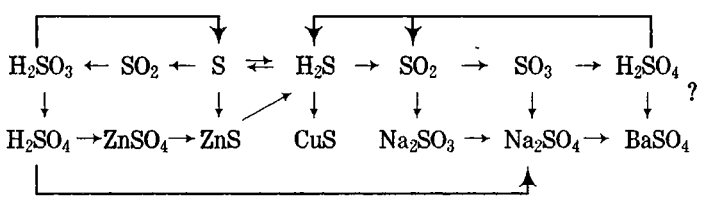
д) $SO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow$

е) $SO_3 + CaO \rightarrow$

ж) $H_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow$

з) $H_2SO_4 + Na_2S \rightarrow$

16. Сколько 20%-й серной кислоты можно получить из 50 кг 10%-го олеума?
17. Как осуществить следующие превращения:



Напишите уравнения соответствующих реакций.

18. Какое количество серы выпадет в осадок при пропускании 11,2 л сероводорода (н.у.) через раствор, содержащий 41 г сернистой кислоты?

§ 8.6. Общая характеристика элементов подгруппы азота. Азот. Аммиак. Соли аммония

В главную подгруппу пятой группы входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

Первый элемент данной подгруппы — азот — типичный неметалл. Он имеет значительно меньший радиус

атома и большую электроотрицательность, чем другие элементы подгруппы. Сверху вниз в подгруппе от азота к висмуту неметаллические свойства уменьшаются, а металлические — увеличиваются. Азот, фосфор, мышьяк являются **неметаллами**, а сурьма и висмут относятся к металлам.

На внешнем электронном слое атомов элементов подгруппы азота имеется по пять электронов (табл. 44). Одинаковое строение внешнего электронного слоя выражается общей формулой ns^2np^3, где n — номер периода.

Строение внешнего электронного слоя в виде квантовых ячеек можно представить следующим образом:

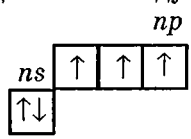


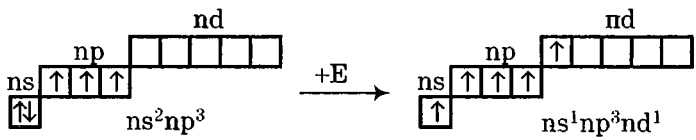
Таблица 44

Характеристика атомов элементов подгруппы азота

Символ и порядковый номер элемента	Название элемента	Конфигурация внешнего (валентного) слоя атома	Радиус атома, нм	ЭО	Электронное семейство
$_{7}N$	Азот	$2s^2 2p^3$	0,071	3,0	Относятся к *p*-элементам, так как в валентном слое их атомов заполняется электронами *p*-подуровень
$_{15}P$	Фосфор	$3s^2 3p^3$	0,130	2,1	
$_{33}As$	Мышьяк	$4s^2 4p^3$	0,148	2,0	
$_{51}Sb$	Сурьма	$5s^2 5p^3$	0,161	1,8	
$_{83}Bi$	Висмут	$6s^2 6p^3$	0,182	1,8	

Атомы элементов подгруппы азота имеют три неспаренных электрона, поэтому их характерная валентность равна трем.

В атомах фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в возбужденном состоянии число неспаренных электронов может увеличиваться до пяти вследствие распаривания *s*-электронов, и поэтому они могут проявлять максимальную валентность, равную номеру группы, т.е. пяти:



Основное состояние атома Возбужденное состояние атома

Атом азота не может переходить в возбужденное состояние, так как на втором энергетическом уровне ($n = 2$) нет *d*-подуровня. Поэтому азот никогда не проявляет валентность, равную V.

В соединениях элементы подгруппы азота способны проявлять степени окисления в интервале от −3 до +5, хотя для сурьмы и висмута отрицательные степени окисления малохарактерны.

Важнейшие формы кислотных оксидов элементов данной подгруппы $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$, им соответствуют кислоты типа $НЭО_2$ или $H_3ЭO_3$ и $НЭО_3$ или $H_3ЭO_4$:

$\overset{+3}{N_2O_3} \rightarrow \overset{+3}{HNO_2}$ Азотистая кислота

$\overset{+5}{N_2O_5} \rightarrow \overset{+5}{HNO_3}$ Азотная кислота

$\overset{+3}{P_2O_3} \rightarrow \overset{+3}{HPO_2}$, $\overset{+3}{H_3PO_3}$

Фосфористые кислоты

$\overset{+5}{P_2O_5} \rightarrow \overset{+5}{HPO_3}$, $\overset{+5}{H_3PO_4}$

Фосфорные кислоты

Для азота известны только мета-кислоты, а для других элементов как мета-, так и ортокислоты:

$HPO_3 \xrightarrow{+H_2O} H_3PO_4$

Метафосфорная кислота — Ортофосфорная кислота

Элементы подгруппы азота так же, как галогены и халькогены, образуют **газообразные водородные соединения.** Общая формула этих соединений $ЭH_3$: NH_3 — аммиак, PH_3 — фосфин, AsH_3 — арсин, SbH_3 — стибин, BiH_3 — висмутин. Однако по своим свойствам эти соединения резко отличаются от галогеноводородов и халькогеноводородов. Это отличие проявляется в кислотно-основном характере их водных растворов. Водные растворы аммиака и фосфина представляют собой **слабые основания,** а не кислоты:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Гидроксид аммония}}{NH_4OH} \rightleftarrows NH_4^+ + \boxed{OH^-}$$

$$PH_3 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Гидроксид фосфония}}{PH_4OH} \rightleftarrows PH_4^+ + \boxed{OH^-}$$

Арсин AsH_3, стибин SbH_3 и особенно висмутин BiH_3 являются очень малоустойчивыми соединениями, которые уже при комнатной температуре разлагаются на простые вещества.

АЗОТ

Азот — неметалл главной подгруппы пятой группы. Атомный (порядковый) номер 7. Относительная атомная масса 14.

Характерные степени окисления:

	$\boxed{-3}$	$\boxed{0}$	$\boxed{+1}$	$\boxed{+2}$	$\boxed{+3}$	$\boxed{+4}$	$\boxed{+5}$
Примеры соединений:	NH_3	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5

Предел окисления ↓

окисление →

Предел восстановления: −3 0 +1 +2 +3 +4 +5

← восстановление

Простое вещество азот состоит из двухатомных молекул N_2.

Нахождение в природе и получение

В воздухе содержится около 78% азота по объему. Азот входит в состав органических и неорганических соединений: аминокислот, белков, нитратов и др.

В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония NH_4NO_2 при нагревании:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2 + 2H_2O$$

В промышленности азот получают из жидкого воздуха. Для этого воздух переводят в жидкое состояние, и при температуре −196°С азот испаряется.

Физические свойства

При обычных условиях азот N_2 — газ без цвета, запаха и вкуса, немного легче воздуха, плохо растворяется в воде. Температура кипения азота −196°С. Природный азот состоит из двух изотопов: $^{14}_{7}N$ и $^{15}_{7}N$.

Химические свойства

При обычных условиях азот — химически малоактивное вещество. Это объясняется тем, что связь между атомами в молекуле азота очень прочная, так как она образована тремя парами электронов.

Поэтому азот вступает в реакции только при высоких температурах.

В химических реакциях азот N_2 может быть и **окислителем,** и **восстановителем.**

Азот N_2^0 взаимодействует **как окислитель:**

а) с водородом:

$$N_2^0 + 3H_2^0 \xrightleftharpoons{t^\circ,\ P,\ кат.} \overset{-3\ +1}{2NH_3}$$ Аммиак

б) с металлами:

$$N_2 + 3Ca^0 \xrightarrow{t^\circ} \overset{+2\ \ -3}{Ca_3N_2}$$ Нитрид кальция

Азот N_2^0 взаимодействует как **восстановитель:**

а) с кислородом:

$$N_2^0 + O_2^0 \rightleftarrows \overset{+2-2}{2NO}$$ Оксид азота (II)

(другие оксиды азота при взаимодействии азота с кислородом не образуются);

б) с фтором:

$$N_2^0 + 3F_2^0 = \overset{+3-1}{2NF_3}$$ Фторид азота (III)

Применение

Азот является исходным сырьем для получения аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений.

АММИАК

Аммиак — NH_3, относительная молекулярная масса равна 17.

Получение аммиака

В лаборатории аммиак получают при взаимодействии хлорида аммония NH_4Cl с гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$$

В промышленности аммиак получают синтезом из азота и водорода:

$$N_2 + 3H_2 \overset{P,\ t^\circ,\ \text{кат.}}{\rightleftarrows} 2NH_3$$

Физические свойства

Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворяется в воде. В одном литре воды при температуре 20°С растворяется 700 л аммиака. Этот раствор называется **аммиачной водой**, или **нашатырным спиртом.**

Химические свойства

Кислотно-основные свойства

Атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную **электронную пару**, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи. В частности, атом азота в NH_3 способен присоединять ион водорода H^+. **Вещества, молекулы которых способны присоединять ионы водорода, обладают основными свойствами**

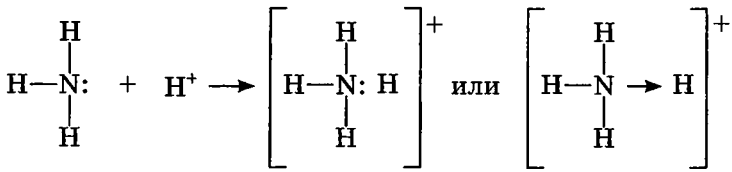
(вспомните, что вещества, молекулы которых способны отдавать ионы водорода, являются кислотами). Следовательно, аммиак NH_3 обладает **основными свойствами**:

1) Взаимодействие аммиака с водой:

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

pH > 7, среда щелочная;

Образование иона аммония NH_4^+ можно представить в виде следующей схемы:

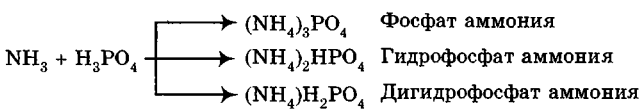


2) Взаимодействие с галогеноводородами:

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

Хлорид аммония (нашатырь)

3) Взаимодействие с кислотами (в результате образуются средние и кислые соли):



4) Аммиак взаимодействует с солями некоторых металлов с образованием комплексных соединений — аммиакатов:

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

Сульфат тетрааммин меди (II)

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Хлорид диаммин серебра (I)

Все приведенные выше реакции являются примерами **реакций присоединения.**

Окислительно-восстановительные свойства

В молекуле аммиака NH_3 азот имеет степень окисления −3, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях он может только отдавать электроны и является только **восстановителем.**

1) Аммиак восстанавливает некоторые металлы из их оксидов:

$$\overset{-3}{2NH_3} + \overset{+2}{3CuO} \overset{t^\circ}{=} \overset{0}{N_2}\uparrow + 3\overset{0}{Cu} + 3H_2O$$

2) Аммиак окисляется кислородом без катализатора до азота:

$$\overset{-3}{4NH_3} + 3\overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} 2\overset{0}{N_2}\uparrow + 6\overset{-2}{H_2O}$$

3) Аммиак в присутствии катализатора окисляется до монооксида азота NO:

$$\overset{-3}{4NH_3} + 5\overset{0}{O_2} \xrightarrow{Pt,\ t^\circ} \overset{+2-2}{4NO} + 6H_2O$$

СОЛИ АММОНИЯ

При взаимодействии аммиака или гидроксида аммония с кислотами образуются соли аммония:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Все соли аммония хорошо растворимы в воде. Соли аммония имеют общие свойства солей (взаимодействуют со щелочами, с некоторыми солями, гидролизуются). К особым свойствам солей аммония относятся реакции их термического разложения, которые протекают по-разному, в зависимости от характера аниона, например:

$$(NH_4)_2SO_4 \overset{t^\circ}{=} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$$

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 \overset{t^\circ}{=} \overset{+1}{N_2}O\uparrow + 2H_2O$$

$$NH_4Cl \overset{t^\circ}{=} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

Реакция взаимодействия солей аммония со щелочью является **качественной реакцией на катион аммония** NH_4^+:

$$NH_4Cl + NaOH \overset{t^\circ}{=} NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

Выделяющийся аммиак определяют по запаху или по посинению влажной лакмусовой бумаги.

Применение аммиака и солей аммония

Из аммиака получают азотную кислоту, гидроксид аммония (нашатырный спирт), соли аммония и т.д. Нашатырный спирт NH_4OH и нашатырь NH_4Cl широко применяются в медицине. Нитрат аммония, фосфат аммония и другие аммонийные соли используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Вопросы для контроля

1. Какие элементы составляют главную подгруппу пятой группы?
2. Каковы закономерности изменения свойств элементов в подгруппе азота сверху вниз?
3. Какова структура внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы азота? Какие валентности и степени окисления характерны для них в соединениях?
4. Почему атом азота никогда не проявляет валентность, равную V?
5. Каковы важнейшие формы кислотных оксидов элементов подгруппы азота и соответствующих им гидроксидов?
6. Каковы общая и конкретные формулы водородных соединений элементов подгруппы азота?
7. В чем заключается отличие водных растворов водородных соединений азота и фосфора от водных растворов халькогеноводородов и галогеноводородов?
8. Дайте характеристику элемента азота в соответствии с положением в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.
9. Охарактеризуйте: а) характерные валентности, б) характерные степени окисления азота. Приведите примеры соединений с различными степенями окисления азота.
10. Какой тип химической связи в молекуле азота?
11. Где азот встречается в природе?
12. Как получают азот: а) в лаборатории, б) в промышленности?

13. Каковы физические свойства азота?
14. Каковы химические свойства азота? В каких реакциях азот проявляет свойства окислителя, в каких — восстановителя?
15. Как можно получить аммиак: а) в лаборатории, б) в промышленности?
16. Каковы физические свойства аммиака?
17. Каковы кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства аммиака?
18. Какие соли образует аммиак?
19. Какая реакция является качественной на катион аммония?
20. Где находят применение азот, аммиак и соли аммония?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. В чем заключается различие изотопов азота:

$$^{14}_{7}N \text{ и } ^{15}_{7}N?$$

2. В каких объемных отношениях реагируют друг с другом аммиак и хлороводород?
3. Смешали 5 г аммиака и 5 г хлороводорода. Что оказалось в избытке и какова масса этого избытка?
4. Составьте уравнения реакций взаимодействия аммиака с серной кислотой. Назовите их.
5. Составьте формулы средних и кислых аммонийных солей сернистой и сероводородной кислот. Назовите их.
6. Имеется смесь твердых хлоридов: $FeCl_3$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, NH_4Cl. Как освободить эту смесь от хлорида аммония?
7. Вычислите объемы (при н. у.) азота и водорода, необходимые для получения 17 т аммиака.
8. Какой объем аммиака надо пропустить через 10 л 2 М раствора серной кислоты, чтобы получить: а) гидросульфат аммония, б) сульфат аммония?
9. На реакцию с 50 мл раствора сульфата аммония израсходовано 30 мл 2 М раствора хлорида бария. Вычислить молярность раствора сульфата аммония. Сколько граммов сульфата аммония содержалось в 1 л раствора?
10. Напишите уравнения реакций разложения следующих аммонийных солей: NH_4NO_2, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl.

11. Соединением 3,648 г Mg с азотом получено 5,048 г нитрида магния. Найдите его формулу.
12. Запишите уравнения практически осуществимых реакций:

а) $NH_4Cl + AgNO_3 \rightarrow$

б) $AgCl + NH_4NO_3 \rightarrow$

в) $(NH_4)_2SO_4 + NaOH \rightarrow$

г) $NH_4Cl \overset{t^\circ}{\rightleftarrows}$

д) $NH_3 + CuO \overset{t^\circ}{\rightarrow}$

е) $NH_3 + HNO_3 \rightarrow$

§ 8.7. Оксиды азота. Азотная кислота

Известны несколько оксидов азота.

Несолеобразующие оксиды:	*Солеобразующие оксиды:*
N_2O — оксид азота (I)	N_2O_3 — оксид азота (III)
NO — оксид азота (II)	NO_2 — оксид азота (IV)
	N_2O_4 — димер оксида азота (IV)
	N_2O_5 — оксид азота (V)

Все оксиды азота, кроме N_2O, ядовитые вещества.

Оксид азота (I) N_2O — это бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом, хорошо растворим в воде, но не взаимодействует с ней. При достаточно высокой температуре разлагается по уравнению:

$$2N_2O \overset{t^\circ}{=} 2N_2 + O_2 + 39 \text{ ккал}$$

В смеси с кислородом N_2O используется в медицине для наркоза («веселящий» газ).

Наиболее важными являются оксиды азота (II) и (IV).

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ, не имеет запаха. В воде малорастворим, относится, как и N_2O, к несолеобразующим оксидам. Оксид азота (II) NO образуется из азота и кислорода при сильных электрических разрядах (например, во время грозы в воздухе) или при высокой температуре:

$$N_2 + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2NO$$

В лаборатории оксид азота (II) получают, например, при взаимодействии меди и разбавленной азотной кислоты:

$$3Cu^0 + 8\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3 \text{ (разб.)} = 3Cu(\overset{+5}{N}O_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O\uparrow + 4H_2O$$

Оксид азота (II) в промышленности получают каталитическим окислением аммиака и используют для получения азотной кислоты:

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 5O_2^0 \xrightarrow{t^\circ,\ P,\ \text{кат.}} 4\overset{+2-2}{N}O + 6H_2O$$

Оксид азота (II) на воздухе легко окисляется до оксида азота (IV):

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Оксид азота (IV) NO_2 — ядовитый газ бурого цвета, имеет характерный запах. Хорошо растворяется в воде. Оксид азота (IV) является **смешанным оксидом,** которому соответствуют две кислоты: азотистая HNO_2 и азотная HNO_3 Поэтому взаимодействие с водой происходит по уравнению:

$$2\overset{+4}{N}O_2 + H_2O = \underset{\text{Азотистая кислота}}{\overset{+3}{H}\overset{+3}{N}O_2} + \underset{\text{Азотная кислота}}{\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3}$$

При взаимодействии NO_2 с водой в присутствии кислорода (на воздухе) образуется только азотная кислота:

$$4\overset{+4}{N}O_2 + O_2^0 + 2H_2O \rightleftarrows 4\overset{+5-2}{H}\overset{+5-2}{N}O_3$$

При растворении NO_2 в щелочи, например NaOH, образуются две соли (нитрат и нитрит) и вода:

$$2\overset{+4}{N}O_2 + 2NaOH = \underset{\text{Нитрит натрия}}{\overset{+3}{N}\overset{+3}{a}\overset{+3}{N}O_2} + \underset{\text{Нитрат натрия}}{\overset{+5}{N}\overset{+5}{a}\overset{+5}{N}O_3} + H_2O$$

В избытке кислорода образуется только нитрат натрия:

$$4\overset{+4}{N}O_2 + 4NaOH + O_2^0 = 4\overset{+5-2}{N}\overset{+5-2}{a}\overset{+5-2}{N}O_3 + 2H_2O$$

Ниже 22°С молекулы оксида азота (IV) NO_2 легко соединяются попарно и образуют бесцветную жидкость

состава N_2O_4, которая при охлаждении до −10,2°С превращается в бесцветные кристаллы.

В лаборатории NO_2 можно получить при взаимодействии меди с концентрированной азотной кислотой:

$$Cu^0 + 4\overset{+5}{H}N\overset{+5}{O_3} = \overset{+2}{Cu}(N\overset{+5}{O_3})_2 + 2\overset{+4}{N}O_2\uparrow + 2H_2O$$

В промышленности NO_2 получают путем окисления NO кислородом и далее используют для получения азотной кислоты.

Оксид азота (III) N_2O_3 — это темно-синяя жидкость, является кислотным оксидом. При взаимодействии с водой образуется азотистая кислота:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Оксид азота (V) N_2O_5 — бесцветные кристаллы, хорошо растворяющиеся в воде с образованием азотной кислоты:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

N_2O_3 и N_2O_5 практического применения не имеют.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Физические свойства

Азотная кислота HNO_3 — бесцветная жидкость, имеет резкий запах, легко испаряется, кипит при температуре 83°С. 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/см^3. При хранении довольно легко, особенно на свету, разлагается по уравнению:

$$4HNO_3 \rightleftarrows 2H_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Выделяющийся газ NO_2 окрашивает азотную кислоту в бурый цвет.

Химические свойства

Кислотно-основные свойства

Азотная кислота — одна из наиболее сильных кислот. В водных растворах она полностью диссоциирована на ионы:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Как все кислоты, она реагирует:

а) с оксидами металлов:

$$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$$

$$MgO + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2O;$$

б) с основаниями:

$$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O;$$

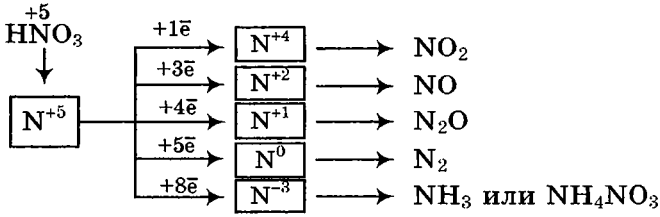
в) с солями более слабых кислот:

$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

Окислительно-восстановительные свойства

Азотная кислота является одним из сильнейших **окислителей**. Ее окислительные 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:

$$\overset{+5}{10HNO_3} + 4\overset{0}{Ca} = 4\overset{+2}{Ca}(NO_3)_2 + \overset{+1}{N_2O}\uparrow + 5H_2O$$

Концентрированная HNO_3 при взаимодействии с менее активными металлами (Ni, Cu, Ag, Hg) восстанавливается до NO_2. Например:

$$\overset{+5}{4HNO_3} + \overset{0}{Ni} = \overset{+2}{Ni}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{NO_2}\uparrow + 2H_2O$$

Аналогично концентрированная азотная кислота реагирует с некоторыми неметаллами. Неметалл при этом окисляется до оксокислоты. Например:

$$\overset{+5}{5HNO_3} + \overset{0}{P} = \overset{+5}{HPO_3} + 5\overset{+4}{NO_2}\uparrow + 2H_2O$$

Следует отметить, что концентрированная HNO_3 пассивирует такие металлы, как Fe, Al, Cr. Сущность пассивирования заключается в образовании на поверхности металла тонкой, но очень плотной защитной пленки, предохраняющей металл от дальнейшего взаимодействия с кислотой.

Разбавленная HNO_3 реагирует с наиболее активными металлами (до Al) с образованием аммиака NH_3 или нитрата аммония NH_4NO_3 ($NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$):

$$\overset{+5}{10HNO_3} + 4\overset{0}{Mg} = 4\overset{+2}{Mg}(NO_3)_2 + \overset{-3}{N}\overset{+5}{H_4N}O_3 + 3H_2O$$

При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с менее активными металлами образуется оксид азота (II) NO:

$$\overset{+5}{8HNO_3} + 3\overset{0}{Cu} = 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{NO}\uparrow + 4H_2O$$

Таким же образом разбавленная HNO_3 взаимодействует с некоторыми неметаллами:

$$2\overset{+5}{H}\overset{}{N}O_3 + S^{\circ} = \overset{+6}{H_2}\overset{}{S}O_4 + 2\overset{+2}{N}O\uparrow$$

Получение

В лаборатории азотную кислоту получают при взаимодействии безводных нитратов с концентрированной серной кислотой:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

В промышленности получение азотной кислоты идет в три стадии:

1. Окисление аммиака до оксида азота (II):

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 5O_2^0 \xrightarrow{t^{\circ},\ P,\ Pt} 4\overset{+2-2}{N}O + 6H_2O$$

2. Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV):

$$2\overset{+2-2}{N}O + O_2^0 = 2\overset{+4-2}{N}O_2$$

3. Растворение оксида азота (IV) в воде с избытком кислорода:

$$4\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O + O_2^0 = 4\overset{+5-2}{H}\overset{}{N}O_3$$

Этот способ получения азотной кислоты был предложен русским инженером-химиком И. И. Андреевым в 1916 г.

Применение

Азотную кислоту применяют для получения азотных удобрений, лекарственных и взрывчатых веществ.

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.

Все соли азотной кислоты хорошо растворимы в воде.

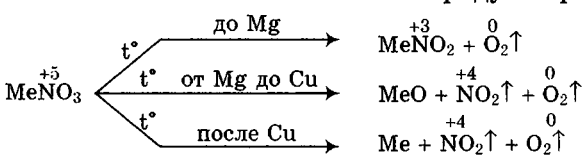
Нитраты, образованные слабыми основаниями (NH_4NO_3, $Cu(NO_3)_2$ и др.), гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют кислый характер среды:

$$Cu(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows CuOHNO_3 + HNO_3$$

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+, \qquad pH < 7$$

Соли азотной кислоты, как и она сама, являются сильными окислителями.

При нагревании все нитраты разлагаются с выделением кислорода, характер других продуктов разложения зависит от положения металла в ряду напряжений:



Примеры:

$$2\overset{+5-2}{NaNO_3} \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+3}{NaNO_2} + O_2^0\uparrow$$

$$2\overset{+5-2}{Zn(NO_3)_2} \overset{t^\circ}{=} 2ZnO + 4\overset{+4}{NO_2}\uparrow + O_2^0\uparrow$$

$$2\overset{+1\,+5-2}{AgNO_3} = 2Ag^0 + 2\overset{+4}{NO_2}\uparrow + O_2^0\uparrow$$

Вопросы для контроля

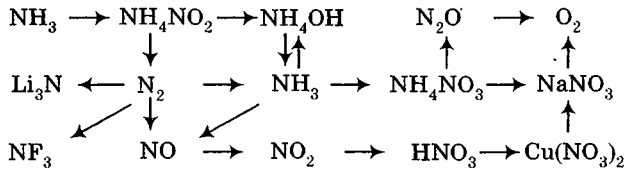
1. Какие оксиды азота вам известны? Назовите каждый оксид. Укажите валентность и степень окисления азота в каждом оксиде.
2. Каковы физические свойства оксидов азота?
3. Какой оксид азота применяется в медицине для наркоза?
4. Как получают оксиды азота?
5. Каковы физические свойства азотной кислоты?
6. Опишите химические свойства азотной кислоты.
7. Как можно получить азотную кислоту в лаборатории?
8. Выразите химическими уравнениями процесс получения азотной кислоты в промышленности.
9. Где применяют азотную кислоту?

10. Как называются соли азотной кислоты и где они применяются? Какие продукты образуются при термическом разложении солей азотной кислоты?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Цилиндр с оксидом азота (II) был закрыт пластинкой. Как только пластинку сняли, в верхней части цилиндра появились бурые пары. Чем это объясняется?
2. Напишите уравнение реакции между оксидом азота (IV) и водой. Как происходит изменение степени окисления элементов в этой реакции? Что в реакции является окислителем, что — восстановителем?
3. Составьте уравнения реакций азотной кислоты с оксидом железа (III), гидроксидом цинка, карбонатом кальция. Сколько молей азотной кислоты расходуется на реакции с 10 г каждого из этих соединений?
4. Составьте уравнения реакций окисления свинца и серебра разбавленной азотной кислотой, зная, что свинец окисляется до Pb^{+2}, а серебро — до Ag^{+}.
5. Составьте уравнение реакции окисления кобальта концентрированной азотной кислотой, принимая во внимание, что образуется соль трехвалентного кобальта.
6. Сернистая кислота H_2SO_3 окисляется азотной кислотой до серной кислоты H_2SO_4. При этом азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II). Составьте уравнение реакции.
7. Разбавленная азотная кислота на холоду окисляет сероводород до серы, а сама восстанавливается до оксида азота (II). Составьте уравнение реакции.
8. Сколько литров и молей аммиака требуется для получения 6,3 кг азотной кислоты, считая потери в производстве равными 5%?
9. Какой объем 1 М раствора гидроксида натрия требуется для нейтрализации 50 мл 2 М раствора азотной кислоты?
10. Раскаленный уголек, брошенный в концентрированную азотную кислоту, продолжает гореть, при этом выделяется бурый газ и газ, образующий с известковой водой $Ca(OH)_2$ белый осадок. Напишите уравнения реакций.
11. Нитрат аммония можно получить взаимодействием нитрата кальция с карбонатом аммония. Составьте уравнение этой реакции и укажите, почему она идет до конца.

12. Напишите уравнение реакций следующих превращений:



13. Какова массовая доля каждой из образующихся солей, если через 300 г 5,6%-го раствора гидроксида калия пропустили 5,6 л оксида азота (IV)?

Тест № 14
по теме: «Сера, азот и их соединения»
(Число правильных ответов — 13)

Вариант I

1. Какова конфигурация внешнего электронного слоя атома азота?
   - (А) $2s^2 2p^1$
   - (Б) $2s^2 2p^3$
   - (В) $2s^2 2p^5$
   - (Г) $3s^2 3p^3$
   - (Д) $2s^2 2p^6$
2. В каком из указанных соединений степень окисления атома серы S равна +4?
   - (А) $Al_2(SO_3)_3$
   - (Б) $CuSO_4$
   - (В) FeS_2
   - (Г) K_2SO_4
   - (Д) Li_2S
3. В каких из указанных реакций азот N_2 играет роль восстановителя?
   - (А) $N_2 + O_2 = 2NO$
   - (Б) $N_2 + 3Ca = Ca_3N_2$
   - (В) $6Li + N_2 = 2Li_3N$
   - (Г) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
   - (Д) $N_2 + 3F_2 = 2NF_3$
4. С какими из указанных веществ взаимодействует сульфид натрия с образованием сульфида свинца (II)?
   - (А) $Pb(CH_3COO)_2$
   - (Б) Pb

Ⓑ $Pb(NO_3)_2$ Ⓖ $Pb(OH)_2$

5. С какими из указанных веществ взаимодействует концентрированная HNO_3 с образованием NO_2?

Ⓐ Cu Ⓑ $Ba(OH)_2$ Ⓑ ZnO Ⓖ $CuSO_4$ Ⓓ Ag

6. Какие из указанных реакций являются качественными реакциями на ион аммония NH_4^+?

Ⓐ $NH_4NO_2 \overset{t^\circ}{=} N_2 + 2H_2O$

Ⓑ $NH_4NO_3 + NaOH \overset{t^\circ}{=} NH_3\uparrow + H_2O + NaNO_3$

Ⓑ $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \overset{t^\circ}{=} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$

Ⓖ $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$

Ⓓ $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$

7. С каким из указанных веществ реагирует разбавленная серная кислота?

Ⓐ Hg Ⓑ Al_2O_3 Ⓑ $BaSO_4$

Ⓖ Cu Ⓓ $ZnCl_2$

8. Какие из указанных пар веществ можно использовать для получения оксида азота (IV)?

Ⓐ NO, O_2 Ⓑ Zn, HNO_3 (разб.)

Ⓑ Cu, HNO_3 (конц.) Ⓖ N_2, O_2

Ⓓ NH_3, O_2

Вариант II

1. Какова конфигурация внешнего электронного слоя сульфид-иона?

Ⓐ $3s^23p^2$ Ⓑ $3s^23p^6$

Ⓑ $3s^23p^4$ Ⓖ $4s^24p^6$

2. В каком соединении степень окисления атома азота равна +3?

Ⓐ $Cu(NO_3)_2$ Ⓑ NH_4Cl

Ⓑ NO_2 Ⓖ $Ca(NO_2)_2$

3. В каких из указанных реакций сера играет роль восстановителя?

Ⓐ $S + Cl_2 = SCl_2$ Ⓑ $2Li + S = Li_2S$

Ⓑ $S + O_2 + SO_2$ Ⓖ $S + 3F_2 = SF_6$

Ⓓ $2Al + 3S = Al_2S_3$

4. С какими из указанных веществ взаимодействует оксид азота (IV) с образованием только нитрата натрия и воды?

Ⓐ $NaOH$ Ⓑ Na_2S

Ⓑ Na_2SO_4 Ⓖ Na_2O

Ⓓ $NaOH$, O_2

5. С каким из указанных веществ взаимодействует концентрированная кислота H_2SO_4 с образованием SO_2?

Ⓐ CuO Ⓑ $Cu(OH)_2$

Ⓑ Ag Ⓖ $BaCl_2$

Ⓓ Ca

6. Какие из указанных реакций являются качественными реакциями на сульфат-ион?

Ⓐ $SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + H_2O$

Ⓑ $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$

Ⓑ $5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$
$= 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

Ⓖ $Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

Ⓓ $CuSO_4 + Ni = NiSO_4 + Cu$

7. С какими из указанных веществ реагирует концентрированная HNO_3 при обычных условиях?

Ⓐ $NaOH$ Ⓑ $PbSO_4$

Ⓑ Cr Ⓖ Fe Ⓓ Cu

8. Какие из указанных пар веществ можно использовать для получения оксида серы (IV)?

Ⓐ S, O_2 Ⓑ $CuSO_4$, $NaOH$

Ⓑ Cu, H_2SO_4 (разб.) Ⓖ Hg, H_2SO_4 (конц.)

Ⓓ Mg, H_2SO_4 (разб.)

§ 8.8. Фосфор и его соединения

Фосфор — элемент главной подгруппы пятой группы, находится в третьем периоде. Его порядковый номер — 15, относительная атомная масса — 31.

Характерные степени окисления:

−3 (фосфин PH_3, фосфиды металлов: Na_3P, Ca_3P_2, AlP и др.);

0 (простое вещество фосфор P);

+3 (оксид фосфора (III) P_2O_3, фосфористая кислота H_3PO_3 и ее соли — фосфиты; галогениды и сульфиды фосфора (Ш));

+5 (оксид фосфора (V) P_2O_5, фосфорная кислота H_3PO_4 и ее соли — фосфаты, галогениды и сульфиды фосфора (V)).

Наиболее устойчива для фосфора степень окисления +5.

Нахождение в природе

В земной коре содержится около 0,12% (масс.) фосфора в связанном состоянии: в виде солей. Основное природное соединение — фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Как минерал он носит название фосфорит и образует крупные месторождения. Другим распространенным минералом, содержащим фосфор, является апатит, который представляет собой фосфат кальция, связанный с хлоридом кальция (хлорапатит) или фторидом кальция (фторапатит).

Фосфат кальция содержится в костях всех позвоночных и обусловливает их прочность.

Получение

Свободный фосфор получают в электрических печах без доступа воздуха из фосфата кальция, смешивая его с песком и углем. При прокаливании этой смеси сначала происходит вытеснение оксида фосфора (V) из фосфата оксидом кремния (IV):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \overset{t^\circ}{=} 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

Углерод (уголь) восстанавливает оксид фосфора (V) до свободного фосфора:

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Суммарное уравнение процесса получения фосфора можно записать так:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \overset{t^\circ}{=} 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

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 250–300°С 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°С 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 неопределенен). 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:

$$2P^0 + 3Ca = \overset{-3}{Ca_3P_2}$$ Фосфид кальция

$$P + 3Na = Na_3P$$ Фосфид натрия

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).

а) При медленном окислении или при недостатке кислорода фосфор окисляется до оксида фосфора (III), или фосфористого ангидрида P_2O_3:

$$4P^0 + 3O_2 = \overset{+3}{2P_2O_3}$$

При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) образуется оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид P_2O_5:

$$4P^0 + 5O_2 \overset{t^\circ}{=} \overset{+5}{2P_2O_5}$$

б) В зависимости от соотношения реагентов при взаимодействии фосфора с галогенами и серой образуются соответственно галогениды и сульфиды трех- и пятивалентного фосфора; например:

$2P + 5\ Cl_2$ (изб.) $= 2PCl_5$ Хлорид фосфора (V)

$2P + 3Cl_2$ (недост.) $= 2PCl_3$ Хлорид фосфора (III)

$2P + 5S$ (изб.) $= P_2S_5$ Сульфид фосфора (V)

$2P + 3S$ (недост.) $= P_2S_3$ Сульфид фосфора (III)

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:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow;$$

— с концентрированной азотной кислотой:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O;$$

— с концентрированной серной кислотой:

$$2P + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$$

С другими кислотами фосфор не взаимодействует. При нагревании с водными растворами щелочей фосфор подвергается **диспропорционированию**, например:

$$4P^0 + 3KOH + 3H_2O = \overset{-3}{P}H_3\uparrow + 3K\overset{+1}{H_2}PO_2$$

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

Кроме фосфина PH_3 в результате этих реакций образуются соли *фосфорноватистой кислоты* H_3PO_2 — гипофосфиты, в которых фосфор имеет нехарактерную степень окисления +1.

Применение фосфора

Основная часть производимого в мире фосфора расходуется на производство фосфорной кислоты, из которой получают удобрения и другие продукты. Красный фосфор используется при изготовлении спичек, он содержится в массе, которая наносится на спичечную коробку.

ФОСФИН

Наиболее известным водородным соединением фосфора является фосфин PH_3.

Получение

Выше был рассмотрен способ получения фосфина при взаимодействии фосфора с водными растворами щелочей. Другой способ — действие соляной кислоты на фосфиды металлов, например:

$$Zn_3P_2 + 6HCl = 2PH_3\uparrow + 3ZnCl_2$$

Физические свойства

Фосфин — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в органических растворителях. В отличие от аммиака малорастворим в воде.

Химические свойства

1. Кислотно-основные свойства

Будучи малорастворим в воде, фосфин образует с ней неустойчивый гидрат, который проявляет **очень слабые основные свойства** :

$$PH_3 + H_2O \rightleftarrows \underset{(PH_4OH)}{PH_3 \cdot H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{ион фосфония}}{PH_4^+} + OH^- \quad (K_д = 4 \cdot 10^{-25})$$

(сравните с константой диссоциации NH_4OH, которая равна $1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Соли фосфония PH_3 образует только с наиболее сильными кислотами:

$$PH_3 + HCl = PH_4Cl$$ Хлорид фосфония

$$PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4$$ Перхлорат фосфония

2. Окислительно-восстановительные свойства

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 выраженные **восстановительные свойства**, чем аммиак. Так, фосфин при температуре около 150°С самовоспламеняется на воздухе:

$$\overset{-3}{2PH_3} + 4O_2 \overset{t^\circ}{=} \overset{+5}{P_2O_5} + 3H_2O$$

Фосфин восстанавливает соли некоторых малоактивных металлов до свободных металлов, например:

$$\overset{-3}{P}H_3 + 8\overset{+1}{Ag}NO_3 + 4H_2O = \overset{+5}{H_3P}O_4 + 8Ag^0 + 8HNO_3$$

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:

$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$	Метафосфорная кислота
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$	Пирофосфорная (дифосфорная) кислота
$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$	Ортофосфорная (фосфорная) кислота

Как кислотный оксид P_2O_5 взаимодействует с основаниями и основными оксидами, например:

$$P_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$P_2O_5 + 3BaO = Ba_3(PO_4)_2$$

При взаимодействии P_2O_5 со щелочами в зависимости от соотношения реагентов могут образовываться не только средние, но и кислые соли:

$$P_2O_5 + 4NaOH = 2Na_2HPO_4 + H_2O$$

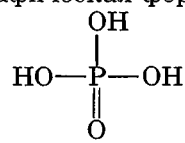
$$P_2O_5 + 2NaOH + H_2O = 2NaH_2PO_4$$

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:

1-я ступень: $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$, $K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$;

2-я ступень: $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$, $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$;

3-я ступень: $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$, $K_3 = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$.

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:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4,$$

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 окисление +5 у фосфора!).

Применение фосфорной кислоты

Помимо производства удобрений (см. далее), фосфорную кислоту используют для получения синтетических моющих средств; как катализатор она применяется в органическом синтезе. В медицине фосфорная кислота используется для приготовления различных медикаментов, зубных цементов и т.д.

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:

$$H_3PO_4 + 3NaOH = \underset{\text{Фосфат натрия}}{Na_3PO_4} + 3H_2O$$

$$H_3PO_4 + 2NaOH = \underset{\text{Гидрофосфат натрия}}{Na_2HPO_4} + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + NaOH = \underset{\text{Дигидрофосфат натрия}}{NaH_2PO_4} + H_2O$$

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:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + \boxed{OH^-}$$

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:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + \boxed{OH^-}$$

Образующиеся ионы $H_2PO_4^-$ заметно диссоциируют: $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$. 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:

$$NaH_2PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + NaOH$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$$

идет процесс диссоциации дигидрофосфат-ионов:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^{2-},$$

причем второй процесс превалирует, поэтому все ионы OH^- (продукт гидролиза) нейтрализуются ионами H^+

(продукт диссоциации), а избыток последних обусловливает **слабокислый характер среды** растворов дигидрофосфатов.

ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Фосфор, как и азот, является одним из тех элементов, который необходим 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:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = \boxed{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}$$

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:

$$Ca_3(PO_4)_2 + \underset{\text{(избыток)}}{3H_2SO_4} = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

Затем полученной кислотой обрабатывают новую порцию фосфорита:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3\ \boxed{Ca(H_2PO_4)_2}$$

Иногда фосфорную кислоту нейтрализуют гидроксидом кальция, при этом получается так называемый **преципитат**, который тоже является хорошим удобрением:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = \boxed{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}$$

$CaHPO_4$ 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:

$$NH_3 + H_3PO_4 = \boxed{NH_4H_2PO_4}$$
$$2NH_3 + H_3PO_4 = \boxed{(NH_4)_2HPO_4}$$

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.

Вопросы для контроля

1. Какие степени окисления характерны для фосфора? Какая степень окисления наиболее устойчива?
2. Назовите важнейшие природные соединения фосфора. Как из этих соединений получают фосфор?
3. Каковы важнейшие аллотропные модификации фосфора? В чем их отличие друг от друга?
4. При взаимодействии с какими веществами фосфор выступает в роли окислителя? восстановителя? и окислителя, и восстановителя?
5. Какие два способа получения фосфина вам известны? Что он представляет собой по физическим свойствам?
6. Чем отличается фосфин от аммиака по кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам?
7. Какие кислородные соединения фосфора являются наиболее известными и устойчивыми?
8. Какие кислоты могут образоваться при растворении оксида фосфора (V) в воде?

9. Какими способами получают фосфорную кислоту: а) в лаборатории; б) в промышленности?
10. Чем отличается фосфорная кислота от таких кислот, как азотная и серная?
11. Какие виды солей образует фосфорная кислота и какова их растворимость в воде?
12. В чем отличие гидролиза средних и кислых фосфатов?
13. В каких производствах используется фосфорная кислота?
14. Назовите важнейшие фосфорные удобрения. Какими способами их получают?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Определите массовые доли фосфора в: а) простом суперфосфате, б) двойном суперфосфате, в) преципитате.
2. Какую массу фосфорита, содержащего 70% $Ca_3(PO_4)_2$, нужно взять, чтобы получить из него 500 кг фосфора, если потери фосфора в производстве равны 5%?
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

   а) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow \begin{cases} Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \\ Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \end{cases}$

   б) $P \rightarrow Ca_3P_2 \rightarrow PH_3 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow HPO_3 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow$ суперфосфат.
4. Какова массовая доля фосфорной кислоты в растворе, полученном при растворении в 200 $см^3$ воды продукта полного окисления 24,8 г фосфора?
5. При окислении фосфора было израсходовано 16 г кислорода. Полученный фосфорный ангидрид растворили в 50 $см^3$ 25%раствора едкого натра (плотность 1,28 $г/см^3$). Какая соль при этом образовалась и какова ее массовая доля в растворе?
6. Методом электронного баланса составьте уравнения следующих реакций:

   а) $P + CuSO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + Cu + H_3PO_4$;

   б) $H_3PO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;

   в) $P + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_2$.
7. Какая масса оксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина, полученного из фосфида кальция Ca_3P_2 массой 18,2 г?

§ 8.9. Углерод и его важнейшие неорганические соединения

Общая характеристика главной подгруппы IV группы

В главную подгруппу IV группы периодической системы входят углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Как и в других главных подгруппах, в подгруппе углерода с возрастанием порядкового номера сверху вниз увеличиваются размеры атомов (табл. 45). Наименьший радиус имеет атом углерода, у которого внешние электроны находятся близко от ядра — во втором слое, наибольший радиус — у атома свинца, внешние электроны которого расположены от ядра значительно дальше — в шестом слое.

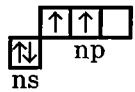
Таблица 45

Некоторые характеристики элементов подгруппы углерода

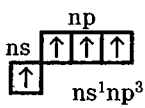
Символ и порядковый номер элемента	Название элемента	Конфигурация внешнего (валентного) слоя атома	Радиус атома, нм	ЭО	Электронное семейство
$_{6}C$	Углерод	$2s^2 2p^2$	0,077	2,5	Все элементы относятся к *p*-семейству, так как в их атомах заполняется электронами *p*-подуровень внешнего электронного слоя
$_{14}Si$	Кремний	$3s^2 3p^2$	0,134	1,8	
$_{32}Ge$	Германий	$4s^2 4p^2$	0,139	1,8	
$_{50}Sn$	Олово	$5s^2 5p^2$	0,158	2,0	
$_{82}Pb$	Свинец	$6s^2 6p^2$	0,175	1,9	

В связи с увеличением в ряду C → Si → Ge → Sn → Pb числа заполняемых электронных слоев и увеличением размеров атома ослабляется притяжение внешних валентных электронов к ядру, поэтому неметаллические свойства элементов в подгруппе сверху вниз ослабляются и усиливаются металлические свойства. Углерод и кремний являются **неметаллами**, а ниже расположенные германий. олово и свинец — **металлами**.

На внешнем электронном слое атомов рассматриваемых элементов имеется по 4 электрона, конфигурация внешнего слоя выражается общей формулой ns^2np^2:



Все элементы подгруппы углерода могут проявлять валентность II, так как имеют два неспаренных электрона на внешнем уровне. В возбужденном состоянии один электрон с *s*-подуровня переходит на *p*-подуровень, и все четыре электрона внешнего уровня становятся неспаренными:



Поэтому для всех элементов IV группы максимальная валентность равна четырем.

Летучие **водородные соединения,** образуемые элементами подгруппы углерода, имеют общую формулу $ЭH_4$. Среди них только метан CH_4 является устойчивым соединением. Силан SiH_4 малоустойчив и самовоспламеняется на воздухе. Еще менее устойчивы GeH_4, SnH_4 и PbH_4.

Низшие оксиды углерода и кремния CO и SiO являются **несолеобразующими оксидами,** а оксиды двухвалентных германия, олова и свинца — GeO, SnO и PbO — **амфотерными оксидами.**

Высшие оксиды углерода и кремния CO_2 и SiO_2 являются **кислотными оксидами,** которым соответствуют гидроксиды, проявляющие слабокислотные свойства — угольная кислота H_2CO_3 и кремниевая кислота H_2SiO_3.

Амфотерным оксидам GeO_2, SnO_2 и PbO_2 соответствуют амфотерные гидроксиды, причем при переходе от гидроксида германия (IV) $Ge(OH)_4$ к гидроксиду свинца (IV) $Pb(OH)_4$ кислотные свойства ослабляются, а основные усиливаются.

Углерод и кремний, являясь неметаллами, проявляют в различных соединениях как **положительные**, так и **отрицательные** степени окисления. В соединениях с более электроотрицательными элементами их степень окисления положительна, например:

$$\overset{+2}{CO},\ \overset{+4}{CO_2},\ \overset{+4}{SiCl_4},$$

а в соединениях с менее электроотрицательными элементами — отрицательна:

$$\overset{-4}{CH_4},\ \overset{-4}{Mg_2Si}.$$

Металлы Ge, Sn, Pb во всех соединениях проявляют только **положительные** степени окисления:

$$\overset{+4}{GeCl_4},\ \overset{+4}{SnBr_4},\ \overset{+2}{PbCl_2},\ \overset{+2}{Pb(NO_3)_2}$$

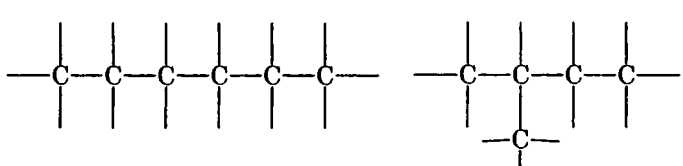
При переходе от C к Pb повышается устойчивость степени окисления +2 по сравнению со степенью окисления +4.

УГЛЕРОД

Углерод — шестой элемент в периодической системе Д. И. Менделеева, относится ко второму периоду, к главной подгруппе IV группы. Его относительная атомная масса — 12. Электронная формула атома углерода: $1s^2 2s^2 2p^2$.

В большинстве соединений углерод имеет валентность IV.

Так как углерод имеет большую энергию ионизации и малую энергию сродства к электрону, для него нехарактерно образование положительных или отрицательных ионов. Обычно углерод образует ковалентные связи. Особенностью углерода является способность его атомов соединяться друг с другом с образованием углерод-углеродных цепей:



Нахождение в природе

В природе углерод находится и в свободном виде, и в виде соединений. Свободный углерод известен в виде двух аллотропных модификаций: **алмаза** и **графита.**

Углерод входит в состав многих сложных веществ: $CaCO_3$ — мел, известняк, мрамор; $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ — доломит и др. Углерод является основной составной частью каменного угля. Соединения углерода — основные компоненты нефти и природного газа. Все органические соединения являются соединениями углерода.

В земной атмосфере углерод находится в виде углекислого газа CO_2. Содержание его в сухом воздухе незначительно и составляет приблизительно 0,03 объемных процента. Углекислый газ содержится в водах минеральных источников.

Физические свойства

Аллотропные модификации углерода — алмаз и графит — резко отличаются по физическим свойствам. Алмаз — прозрачные кристаллы, очень твердые. Твердость алмаза объясняется строением его кристаллической решетки (рис. 28). 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. Расстояния между всеми атомами углерода одинаковые. Алмаз не проводит электрический ток, так как в его кристаллической решетке отсутствуют свободные электроны.

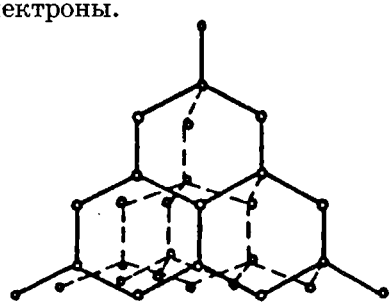


Рис. 28. Строение кристаллической решетки алмаза

Графит — мягкое темно-серое вещество с металлическим блеском. Кристаллическая решетка графита имеет сложное слоистое строение (рис. 29).

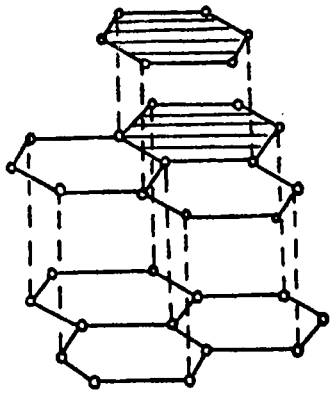


Рис. 29. Строение кристаллической решетки графита

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 обусловливает электропроводность графита.

Химические свойства

При обычной температуре углерод малоактивен. При нагревании он реагирует со многими простыми и сложными веществами.

Углерод может быть как **восстановителем**, так и **окислителем**, поэтому в соединениях может проявлять положительную и отрицательную степень окисления.

1. Углерод как ***восстановитель***

Как и другие неметаллы, углерод проявляет восстановительные свойства при взаимодействии с кислородом и другими более электроотрицательными неметаллами.

а) Углерод горит на воздухе с выделением большого количества тепла. При этом образуется оксид углерода (IV), или углекислый газ CO_2:

$$C + O_2 \overset{t^\circ}{=} CO_2$$

При недостатке кислорода образуется оксид углерода (II), или угарный газ CO:

$$2C + O_2 \overset{t^\circ}{=} 2CO$$

б) Раскаленный углерод реагирует с парами серы, легко соединяется с хлором и другими галогенами:

$$C + 2S \overset{t^\circ}{=} CS_2$$ Сероуглерод

$$C + 2Cl_2 = CCl_4$$ Четыреххлористый углерод

в) Так как для углерода в отличие от других неметаллов весьма характерны восстановительные свойства, он может восстанавливать оксиды металлов и неметаллов:

$$C^0 + \overset{+2}{CuO} \overset{t^\circ}{=} Cu^0 + \overset{+2}{CO} *$$

$$2C^0 + \overset{+4}{PbO_2} \overset{t^\circ}{=} Pb^0 + 2\overset{+2}{CO} *$$

$$C^0 + \overset{+4}{CO_2} \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+2}{CO}$$

Это свойство углерода широко используется в металлургии.

г) При пропускании через раскаленный уголь водяного пара получается смесь оксида углерода (II) с водородом, или **водяной газ**:

$$\underset{\text{Пар}}{C + H_2O} \overset{t^\circ}{=} \underset{\text{Водяной газ}}{CO + H_2}$$

---

* Обратите внимание, что при взаимодействии углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, а также алюминия образуются карбиды этих металлов.

2. *Углерод как* ***окислитель***

Углерод проявляет окислительные свойства при взаимодействии с металлами и водородом.

а) Углерод взаимодействует с металлами, образуя **карбиды металлов**:

$$4Al^0 + 3C^0 \xrightarrow{t^\circ} \overset{+3\ -4}{Al_4C_3}$$ Карбид алюминия

$$Ca^0 + 2C^0 \xrightarrow{t^\circ} \overset{+2\ -1}{CaC_2}$$ Карбид кальция

В промышленности карбид кальция обычно получают при взаимодействии углерода с негашеной известью CaO, которую получают из известняка $CaCO_3$:

$$\underset{\text{Известняк}}{CaCO_3} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Негашеная известь}}{CaO} + CO_2\uparrow,$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{t^\circ} CaC_2 + CO\uparrow.$$

б) Углерод реагирует с водородом, при этом образуется метан CH_4:

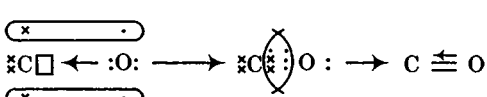
$$C + 2H_2 \xrightarrow[\longleftarrow]{t^\circ,\ Ni} CH_4$$

Применение

Алмаз применяется в промышленности для обработки твердых сплавов и бурения, а также для изготовления ювелирных украшений. Графит широко применяется в электротехнике для изготовления электродов.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

Оксид углерода (II) CO, или угарный газ. В молекуле CO атомы кислорода и углерода связаны двумя видами ковалентной связи: ковалентной полярной и донорно-акцепторной. Кислород является донором, углерод — акцептором:



Акцептор Донор

Оксид углерода (II) не имеет запаха и цвета, плохо растворяется в воде, токсичен.

В лаборатории CO получают разложением муравьиной кислоты при нагревании в присутствии серной кислоты или фосфорного ангидрида:

$$HCOOH \xrightarrow{t^\circ,\ H_2SO_4} CO\uparrow + H_2O$$

Углерод в угарном газе имеет степень окисления +2, поэтому для него характерны реакции присоединения, в которых он является **восстановителем.**

Угарный газ горит с образованием углекислого газа и выделением тепла:

$$\overset{+2}{2CO} + \overset{0}{O_2} \overset{t^\circ}{=} \overset{+4}{2CO_2} + Q$$

Оксид углерода (II) реагирует с хлором на свету в присутствии катализатора — угля. При этом образуется фосген:

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{h\nu,\ C} COCl_2$$

Фосген — ядовитый газ, применялся как отравляющее вещество в первую мировую войну.

Восстановительные свойства угарного газа используются в металлургии для получения металлов из руд:

$$CO + FeO \overset{t^\circ}{=} CO_2 + Fe$$

Оксид углерода (IV), или углекислый газ CO_2. В этом соединении углерод и кислород связаны ковалентными полярными связями: O = C = O. Так как молекула CO_2 имеет линейное строение, она неполярна.

Углекислый газ бесцветен, не имеет запаха, тяжелее воздуха, плохо растворяется в воде. Он образуется при:

а) горении углерода в избытке кислорода:

$$C + O_2 \overset{t^\circ}{=} CO_2;$$

б) разложении карбонатов и гидрокарбонатов при нагревании:

$$CaCO_3 \overset{t^\circ}{=} CaO + CO_2\uparrow$$

$$2NaHCO_3 \overset{t^\circ}{=} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Оксид углерода (IV) не поддерживает горения. Только некоторые активные металлы горят в нем, так как отнимают кислород:

$$2Mg^0 + \overset{+4}{C}O_2 \overset{t^\circ}{=} 2\overset{+2}{Mg}O + C^0$$

Оксид углерода (IV) — **кислотный оксид.** Он реагирует с основаниями, основными оксидами, с водой. При взаимодействии с водой образуется угольная кислота:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Угольная кислота — слабый электролит ($K_д = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$). Как двухосновная кислота она диссоциирует по двум ступеням и поэтому образует два ряда солей — нормальные и кислые соли (карбонаты и гидрокарбонаты):

$$H_2CO_3 \rightleftarrows \underset{\text{Гидрокарбонат-ион}}{\underset{\downarrow}{HCO_3^-}} + H^+, \qquad HCO_3^- \rightleftarrows \underset{\text{Карбонат-ион}}{\underset{\downarrow}{CO_3^{2-}}} + H^+$$

Примеры солей: гидрокарбонаты — $NaHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$; карбонаты — Na_2CO_3, $CaCO_3$.

Карбонаты щелочных металлов Na_2CO_3, K_2CO_3 и аммония $(NH_4)_2CO_3$ хорошо растворимы в воде. Карбонаты щелочноземельных металлов $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ и некоторые другие в воде практически нерастворимы. Карбонаты алюминия, хрома, железа не могут существовать в водных растворах, так как подвергаются полному гидролизу, в результате которого выпадает осадок соответствующего гидроксида и выделяется углекислый газ.

Все карбонаты, кроме карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и углекислый газ:

$$MgCO_3 \overset{t^\circ}{=} MgO + CO_2\uparrow; \qquad Na_2CO_3 \overset{t^\circ}{\not=}$$

Качественной реакцией на карбонаты и гидрокарбонаты является их взаимодействие с растворами кислот, при котором выделяется углекислый газ:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

При пропускании CO_2 через известковую воду $Ca(OH)_2$ выпадает осадок $CaCO_3$ (раствор мутнеет):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Последняя реакция является **качественной реакцией на углекислый газ CO_2.**

Карбонаты и гидрокарбонаты некоторых металлов имеют широкое применение.

Сода Na_2CO_3 — один из главных продуктов химической промышленности. 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:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3,$$

который, вступая в обменную реакцию с NaCl, образует гидрокарбонат натрия:

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Гидрокарбонат натрия сравнительно малорастворим в холодной воде, его отфильтровывают и прокаливают, в результате чего образуется обычная сода:

$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Вопросы для контроля

1. Какие элементы составляют подгруппу углерода?
2. Какова закономерность изменения радиусов атомов элементов в подгруппе углерода? Какие из этих элементов относятся к неметаллам?
3. Какую конфигурацию внешнего электронного слоя имеют атомы элементов подгруппы углерода в основном и возбужденном состояниях? Какие валентности и степени окисления проявляют они в соединениях? Приведите примеры соединений, в которых элементы подгруппы углерода проявляют:

   а) положительные степени окисления *+2*, +4;

   б) отрицательную степень окисления −4.

4. Каков характер оксидов элементов подгруппы углерода и соответствующих им гидроксидов?
5. Какие летучие водородные соединения образуют элементы подгруппы углерода?
6. Охарактеризуйте особенности углерода, обусловленные строением его атома и положением в периодической системе элементов.
7. В каком виде углерод встречается в природе? Приведите примеры важнейших природных соединений углерода.
8. Каковы аллотропные модификации углерода? Чем обусловлено различие физических свойств алмаза и графита? Где применяются алмаз и графит?
9. Охарактеризуйте важнейшие химические свойства углерода.
10. Каков тип химической связи в молекулах CO и CO_2?
11. Каковы физические и химические свойства оксидов углерода?
12. Как образуется угольная кислота? Напишите уравнения ступенчатой диссоциации этой кислоты.
13. Какие соли образует угольная кислота? Приведите примеры кислых и средних солей угольной кислоты. Какова растворимость гидрокарбонатов и карбонатов в воде?
14. Какие реакции являются качественными реакциями на углекислый газ и карбонат-ион?
15. Как разлагаются карбонаты и гидрокарбонаты при нагревании? Карбонаты каких металлов не подвергаются термическому разложению?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения реакций:

а) $C + O_2$ (изб.) $\rightarrow$	е) $C + H_2 \rightarrow$
б) $C + O_2$ (недост.) $\rightarrow$	ж) $CO_2 + CaO \rightarrow$
в) $C + S \rightarrow$	з) $CO_2 + LiOH \rightarrow$
г) $C + FeO \rightarrow$	и) $CO_2 + H_2O \rightarrow$
д) $KHCO_3 + KOH \rightarrow$	к) $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow$

2. Как осуществить следующие превращения:

$$CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Ca(OH)_2 \rightarrow \rightarrow CaCO_3?$$

Напишите уравнения происходящих реакций.

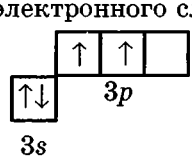
3. При нагревании угля с концентрированной серной кислотой выделяется оксид углерода (IV) и оксид серы (IV). Напишите уравнение реакции.
4. Какой объем оксида углерода (IV) при н. у. потребуется для получения гидрокарбоната кальция из 7,4 г гидроксида кальция?
5. При нагревании 20 г гидрокарбоната натрия выделилось 2,24 л оксида углерода (IV) при н. у. Какая массовая доля (в %) гидрокарбоната разложилась?
6. 62,5 г мрамора, содержащего 20% примесей, обработали избытком соляной кислоты. Образовавшийся газ пропустили через раскаленный уголь. Какой газ и в каком объеме при этом образуется?
7. Что является окислителем, а что восстановителем в реакции образования фосгена:

$$CO + Cl_2 = COCl_2?$$

8. Какие вещества образуются при взаимодействии 72 г магния с избытком оксида углерода (IV)? Вычислите их массы.
9. 96 г смеси карбоната и гидрокарбоната натрия прокалили до постоянной массы, равной 69 г. Какова масса компонентов в исходной смеси?

§ 8.10. Кремний и его важнейшие соединения

Кремний является аналогом углерода, находится в главной подгруппе IV группы, в третьем периоде. Его порядковый номер — 14, атомная масса — 28. Электронная конфигурация атома кремния: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Строение внешнего электронного слоя:



Как и углерод, кремний является неметаллом и проявляет в своих соединениях и положительные и отрицательные степени окисления, наиболее характерными из которых являются следующие:

−4(силан SiH_4, силициды металлов Mg_2Si, Ca_2Si и др.);

0 (простое вещество кремний Si);

+4 (оксид кремния (IV), кремниевая кислота H_2SiO_3 и ее соли — силикаты, галогениды кремния (IV) SiF_4 и др.).

Наиболее устойчива для кремния степень окисления +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. Таковы: ***белая глина*** $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, ***полевой шпат*** $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, ***слюда*** $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$.

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, яшма. 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):

$$SiO_2 + 2C \overset{t^\circ}{=} Si + 2CO\uparrow$$

В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:

$$SiO_2 + 2Mg \overset{t^\circ}{=} Si + 2MgO$$

$$3SiO_2 + 4Al \overset{t^\circ}{=} 3Si + 2Al_2O_3$$

Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком:

$$SiCl_4 + 2H_2 \overset{t^\circ}{=} Si + 4HCl$$

$$SiCl_4 + 2Zn \overset{t^\circ}{=} Si + 2ZnCl_2$$

Физические свойства

Полученный указанными выше способами ***аморфный кремний*** представляет собой бурый порошок с температурой плавления 1420°С. 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 обусловливают небольшую электропроводность. При освещении, нагревании, а также при наличии некоторых примесей увеличивается число разрушаемых связей, а значит, увеличивается число свободных электронов и возрастает электропроводность.

Кремний как полупроводник широко используется в технике.

Химические свойства и применение

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.**

$Si^0 + 2F_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -1}{Si}F_4$

$Si^0 + 2Cl_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -1}{Si}Cl_4$ } Галогениды кремния (IV)

$Si^0 + 2Br_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -1}{Si}Br_4$

$Si^0 + O_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -2}{Si}O_2$ Оксид кремния (IV)

$3Si^0 + 2N_2^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -3}{Si_3}N_4$ Нитрид кремния

$Si^0 + C^0 \overset{t^\circ}{=} \overset{+4\ -4}{Si}C$ Карбид кремния, или карборунд.

В технике карборунд получают в электрических печах из смеси песка и кокса:

$$SiO_2 + 3C \overset{t^\circ}{=} SiC + 2CO\uparrow$$

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:

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2\uparrow$$

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:

$$3Si + 12HF + 4HNO_3 = 3SiF_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты — силикатов, при этом происходит выделение водорода:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Восстановительные свойства кремния используют для получения некоторых металлов из их оксидов. Например:

$$2MgO + Si \xrightarrow{t^\circ} 2Mg + SiO_2$$

При взаимодействии с металлами кремний играет **роль окислителя**. Соединения кремния с металлами называются ***силицидами:***

$$Si + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} Mg_2Si$$

При обработке силицида магния соляной кислотой или водой образуется простейшее водородное соединение кремния — *силан* SiH_4*:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

---

* Обратите внимание, что прямым взаимодействием кремния с водородом силан получить невозможно.

$$Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4\uparrow$$

Силан — ядовитый газ с неприятным запахом, легко самовоспламеняется на воздухе:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Кремний широко применяется в технике для получения различных полупроводниковых материалов и сплавов. Сплав кремния с железом — ферросилиций (сталь, содержащая 15% кремния) обладает большой кислотоустойчивостью. 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°С), нерастворимое в воде, из всех кислот только фтороводородная кислота постепенно разлагает его:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

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:

$$SiO_2 + Na_2O \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3$$

$$SiO_2 + CaO \xrightarrow{t^\circ} CaSiO_3$$

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaSiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

$$SiO_2 + CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Полученные искусственным путем ***силикаты натрия и калия —растворимое стекло*** — сильно гидро-

лизованы. Их концентрированный раствор, называемый ***жидким стеклом,*** имеет сильнощелочную реакцию. Жидкое стекло применяется для изготовления несгораемых 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 действием на них более сильных кислот: соляной, серной, уксусной и даже угольной. H_2SiO_3 выпадает из раствора в виде студенистого осадка (геля):

$$K_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2KCl$$

$$Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2 = H_2SiO_3\downarrow + Na_2CO_3$$

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:

$$H_2SiO_3 = H_2O + SiO_2$$

Стекло. Сырьем для производства стекла являются сода Na_2CO_3, известняк $CaCO_3$ и песок SiO_2. Из этих компонентов получают обычное оконное стекло:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \xrightarrow{1400^\circ C} Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

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.

Вопросы для контроля

1. Укажите положения кремния в периодической системе Д.И. Менделеева.
2. Какие степени окисления характерны для кремния?
3. В виде каких соединений кремний встречается в природе?
4. Как можно получить кремний в свободном состоянии?
5. Какие аллотропные модификации известны для кремния?
6. Какие вы знаете соединения кремния с галогенами, водородом, кислородом, азотом, металлами? Как они могут быть получены?
7. С какими сложными веществами взаимодействует кремний?
8. Чем отличается оксид кремния (IV) от других кислотных оксидов?
9. Что такое растворимое стекло, жидкое стекло?
10. К каким по силе кислотам относится кремниевая кислота? Как ее получают?
11. Из чего получают обычное оконное стекло? Каков его химический состав?
12. Что представляет собой цемент по химическому составу?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Сверхчистый кремний для транзисторов получают путем превращения химически чистого кремния в бромид кремния (IV), который затем восстанавливают водородом. Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Почему не растворяющийся в концентрированной азотной кислоте кремний растворяется в смеси HNO_3 и HF? Какую роль играет HF в такой смеси?
3. Каким образом из оксида кремния (IV) получить растворимое в воде соединение кремния? Напишите уравнение реакции.
4. Составьте уравнения реакций между: а) кремнеземом и содой; б) кремнеземом и гидроксидом бария; в) силикатом калия и фтороводородной кислотой.

5. Каков характер среды водного раствора силиката калия? Подтвердите ответ молекулярным и ионным уравнениями реакции, происходящей в этом растворе.
6. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
   а) $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3$;
   б) $SiCl_4 \rightarrow Si \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow$ стекло;
   в) $Si \rightarrow SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow SiC$
   $\downarrow$
   $Si \rightarrow SiF_4$.
7. 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.
8. 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).
9. Имеется смесь кремния, графита и карбоната кальция. Найдите ее количественный состав, если известно, что при обработке 34 г смеси раствором NaOH получено 22,4 л газа (н.у.), а при обработке такой же порции смеси соляной кислотой получено 2,24 л газа (н.у.).
10. Имеется смесь кремния, алюминия и карбоната кальция. Каков ее количественный состав, если известно, что при обработке смеси избытком раствора щелочи выделяется 17,92 л газа (н. у.), а при обработке такой же порции смеси соляной кислотой — также 17,92 л газа, пропускание которого через раствор гидроксида кальция вызвало образование 16,2 г $Ca(HCO_3)_2$?

Часть III

Органическая химия

Раздел 9

Основные положения органической химии. Углеводороды

В данном разделе обсуждается определение органической химии, формулируются основные понятия, которые необходимы при рассмотрении строения и свойств всех органических соединений. К числу таких понятий относятся «изомерия», «гомологический ряд», «функциональная группа», «углеводородный радикал» и др.

Здесь же приводятся основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова; рассматриваются современные квантово-механические представления об электронном строении атома углерода в органических соединениях, базирующиеся на гипотезе о гибридизации атомных орбиталей, которая была предложена в 50-х гг. выдающимся американским химиком, лауреатом Нобелевской премии Лайнусом Полингом.

При изучении этого раздела вы познакомитесь с типами изомерии, с общей классификацией органических веществ по функциональным группам и по строению углеводородного радикала, с важнейшими типами реакций в органической химии, с краткой характеристикой механизмов органических реакций.

В этом же разделе рассматриваются номенклатура, физические и химические свойства, а также способы получения простейших представителей органических веществ — углеводородов, к числу которых относятся:

— алканы
— циклоалканы } (насыщенные углеводороды);

— алкены
— алкадиены
— алкины } (ненасыщенные углеводороды);

— арены (ароматические углеводороды).

В заключение раздела вы познакомитесь с природными источниками углеводородов — нефтью и природным газом — и способами их переработки.

§ 9.1. Основные положения органической химии

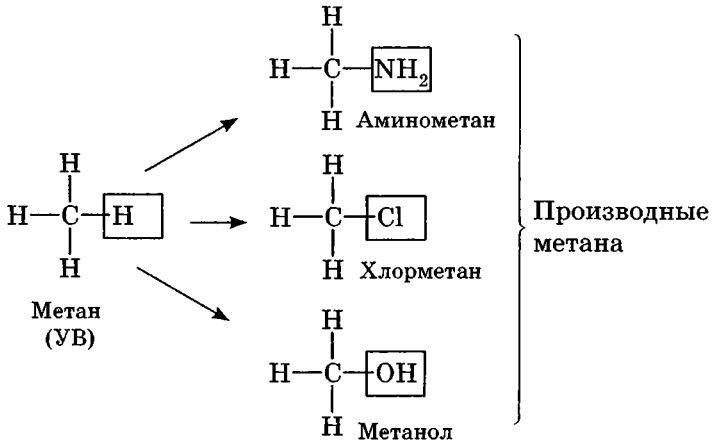
● **Органическая химия — это химия соединений углерода.**

Однако некоторые соединения углерода (оксиды CO и CO_2, угольная кислота H_2CO_3, ее соли — карбонаты и гидрокарбонаты, а также ряд других веществ) изучаются в неорганической химии, поэтому существует более точное определение органической химии:

● **Органическая химия — это химия углеводородов и их производных.**

Углеводороды (УВ) — это простейшие органические вещества, молекулы которых состоят из атомов только двух элементов: C и H. Например: CH_4, C_2H_6, C_6H_6 и т. д.

Производные УВ — это продукты замещения атомов «H» 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** (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** $CO(NH_2)_2$, 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 **более 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 C и H, в состав многих органических веществ входят следующие элементы: O, 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

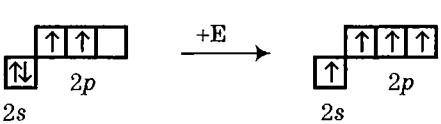
Характер химических связей и валентность углерода в органических соединениях

Атом углерода образует только ковалентные связи. Это объясняется тем, что углерод имеет электроотрицательность (ЭО) = 2,5, что является промежуточной величиной между значениями ЭО типичных металлов (ЭО = = 0,7—1,5) и ЭО типичных неметаллов (ЭО = 3,0—4,0).

Рассмотрим валентные возможности атома углерода:

$_6C$ $1s^2\underline{2s}^2\underline{2p}^2$ C* $1s^2\underline{2s}^1\underline{2p}^3$

валентные электроны

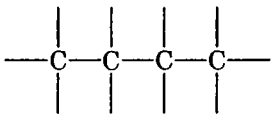


основное состояние, валентность II

возбужденное состояние, валентность IV

Во всех органических соединениях атом С находится в возбужденном состоянии, поэтому валентность С равна IV.

Важнейшее свойство углерода — способность его атомов соединяться друг с другом с образованием цепей:



Поэтому существует очень много органических веществ.

Атом углерода в органических соединениях может находиться **в трех валентных состояниях** (табл. 46). Этим валентным состояниям соответствуют различные типы **гибридизации электронных орбиталей (облаков) атома углерода** (о гибридизации см. § 3.8).

Основные положения теории химического строения органических соединений

Эту теорию разработал русский ученый А. М. Бутлеров (1858—1861).

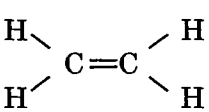
I положение. **Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.**

Последовательность соединения атомов в молекуле называется **химическим строением** (структурой).

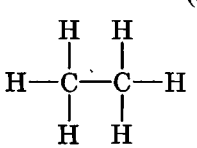
Формулы

эмпирические — показывают только состав веществ C_2H_4, C_2H_6, C_2H_6O

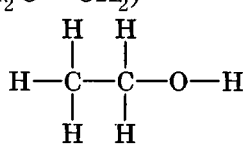
структурные— показывают химическое строение веществ



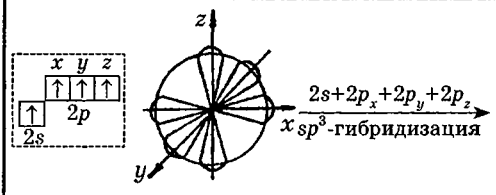
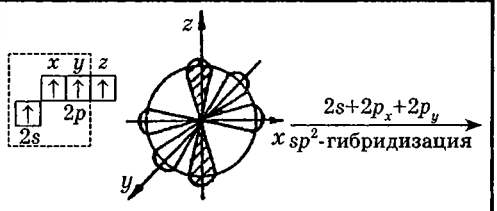
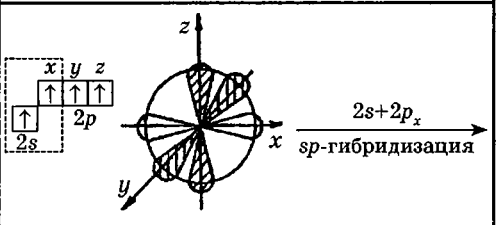
$(H_2C = CH_2)$



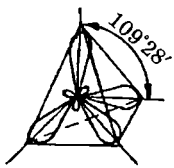
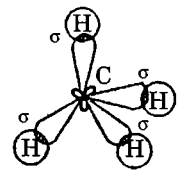
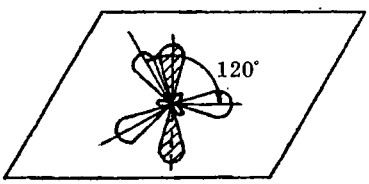
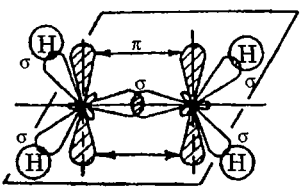
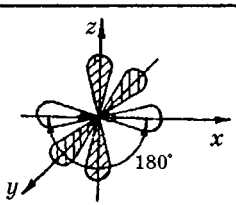
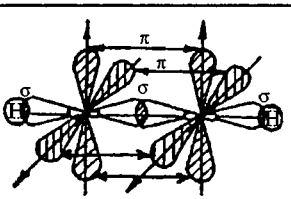
$(CH_3–CH_3)$



$(CH_3–CH_2–OH)$

Валентное состояние	Типы связей	Тип гибридизации
Первое	 Атом углерода соединен с 4-мя атомами, образует 4 σ-связи	 Смешиваются все 4 электронных облака
Второе	 Атом углерода соединен с 3-мя атомами, образует 3 σ-связи и 1 π-связь	 Смешиваются 3 электронных облака
Третье	 Атом углерода соединен с 2-мя атомами, образует 2 σ-связи и 2 π-связи	 Смешиваются 2 электронных облака

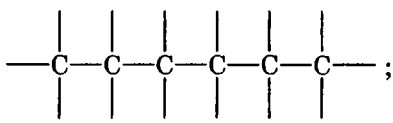
гибридизации атома углерода

Схематическое изображение электронных облаков	Примеры молекул
 Образуются 4 новых гибридных облака, которые направлены в пространстве к вершинам тетраэдра	 Метан
 Образуются 3 новых гибридных облака, которые располагаются в одной плоскости под углом 120°. Электронное облако, не участвующее в гибридизации, перпендикулярно этой плоскости	 Этен
 Образуются 2 новых гибридных облака, которые располагаются на линии под углом 180°. Электронные облака, не участвующие в гибридизации, взаимно перпендикулярны	 Этин

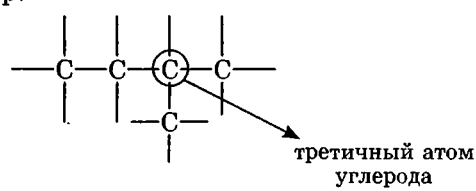
В органических соединениях, как уже отмечалось, атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепи (углеродный скелет).

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:

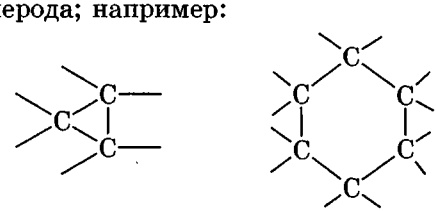
а) **прямые (неразветвленные)** — содержат два первичных атома углерода (крайние в цепи), остальные атомы — вторичные; например:



б) **разветвленные** — содержат хотя бы один третичный или хотя бы один четвертичный атом углерода; например:

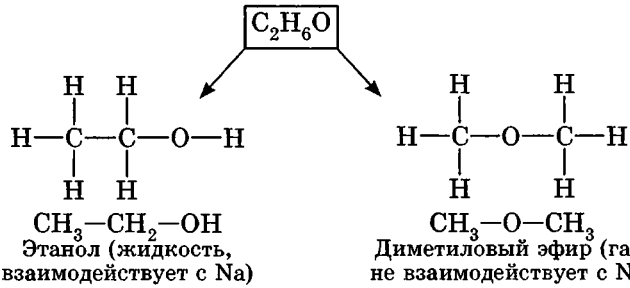


в) **замкнутые (циклы)** — не содержат первичных атомов углерода; например:



II положение. **Свойства веществ зависят не только от состава, но и от строения их молекул.**

Например, существуют 2 различных вещества, которые имеют одинаковый состав, выражаемый эмпирической формулой C_2H_6O:



Этанол и диметиловый эфир по отношению друг к другу являются изомерами.

Изомеры — это вещества, которые имеют одинаковый состав, но разное строение молекул и различные свойства.

Изомерия — явление существования изомеров.

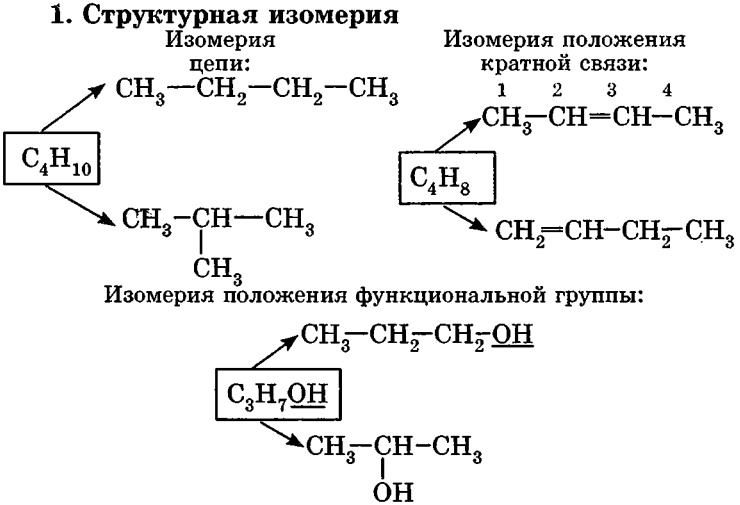
Изомеры имеют одинаковую эмпирическую формулу и разные структурные формулы. С увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко возрастает; например:

C_4H_{10} — 2 изомера,

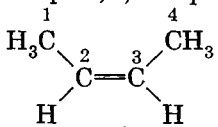
$C_{10}H_{22}$ — 75 изомеров.

Типы изомерии

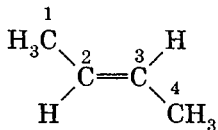
1. Структурная изомерия



2. Пространственная изомерия (геометрическая изомерия, *цис-транс*-изомерия)



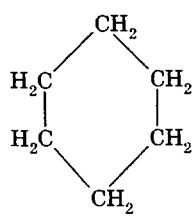
цис-изомер (t° кип. = 3,7°C)



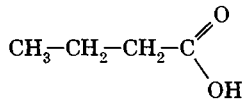
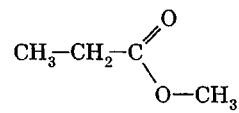
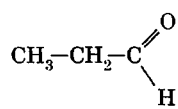
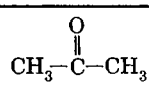
транс-изомер (t° кип. = 0,9°C)

Цис- и *транс*-изомеры имеют одинаковое химическое строение (т. е. порядок соединения атомов в молекулах), но различное пространственное расположение атомов и атомных групп.

3. Межклассовая изомерия — изомерия веществ, принадлежащих к разным классам органических соединений. В сущности, межклассовая изомерия является одним из видов структурной изомерии. В таблице приведены важнейшие примеры межклассовой изомерии.

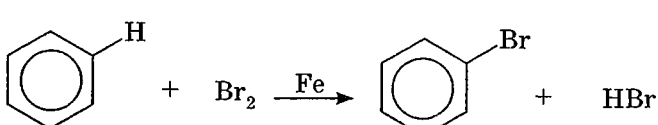
Классы	Общая формула	Примеры	
Алкены	C_nH_{2n}	C_6H_{12}	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2CH_2{-}CH_3$ Гексен-I
Циклоалканы			 Циклогексан
Алкины	C_nH_{2n-2}	C_3H_4	$CH{\equiv}C{-}CH_3$ Пропин
Алкадиены			$CH_2{=}C{=}CH_2$ Пропадиен
Алканолы	$C_nH_{2n+2}O$	$C_4H_{10}O$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ Бутанол-I
Простые эфиры			$CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$ Диэтиловый эфир (этоксиэтан)

Окончание табл.

Классы	Общая формула	Примеры	
Одноосновные карбоновые кислоты	$C_nH_{2n}O_2$	$C_4H_8O_2$	 н-Бутановая кислота
Сложные эфиры карбоновых кислот			 Метилпропионат
Альдегиды	$C_nH_{2n}O$	C_3H_6O	 Пропаналь
Кетоны			 Пропанон (ацетон)

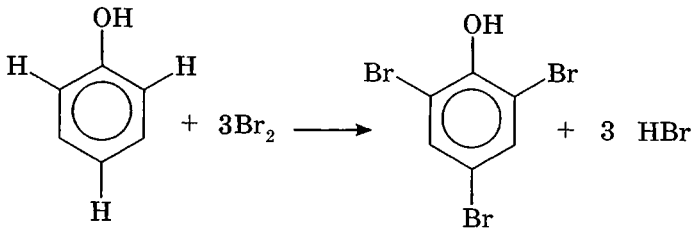
III положение. **В молекулах органических веществ атомы и группы атомов влияют друг на друга. Это взаимное влияние определяет свойства веществ.**

Рассмотрим, например, влияние ОН-группы на подвижность атомов «Н» в цикле бензола*:



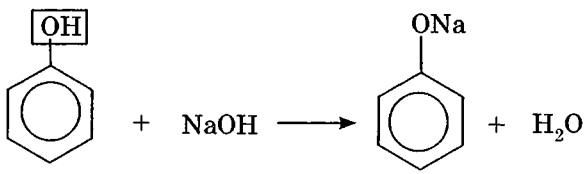
* В приведенной ниже структурной формуле бензола C_6H_6 выделен только замещающийся атом водорода

В бензольном ядре замещается **один** атом водорода.



При наличии группы —OH в бензольном ядре замещаются **три** атома водорода.

С другой стороны, углеводородный радикал влияет на подвижность атома водорода в OH-группе:



Если группа —OH связана с бензольным кольцом, атом водорода в ней является подвижным и может замещаться на атом металла при взаимодействии со щелочью.

CH_3-CH_2-OH + NaOH $\not\longrightarrow$ реакция не идет

Если группа —OH связана с алкильным радикалом, подвижность атома водорода в ней невелика, и он не может замещаться на металл при действии щелочи.

Гомологический ряд. Гомологи

Гомологический ряд — это ряд органических соединений, в котором каждый следующий член ряда отличается от предыдущего на группу CH_2. Сходные по химическим свойствам соединения, образующие гомологический ряд, называются *гомо́логами*. Группа CH_2 называется *гомологической разностью*.

Например: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}... C_nH_{2n+2}.

Состав всех членов гомологического ряда может быть выражен *общей формулой.*

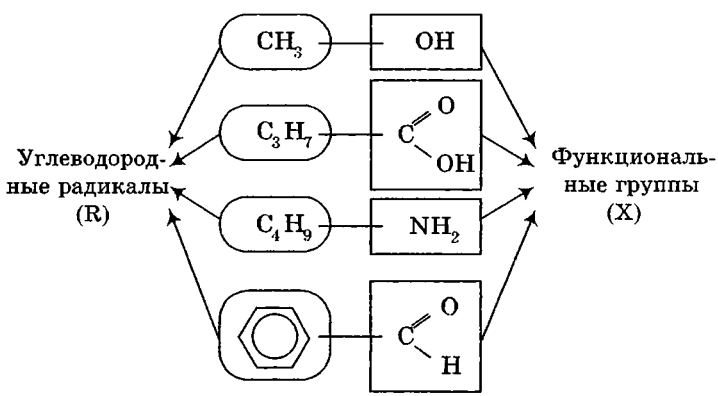
Существует понятие «ближайшие гомологи». Это члены гомологического ряда, оличающиеся друг от друга на одну группу $-CH_2-$. Например, ближайшими гомологами пропана C_3H_8 являются этан C_2H_6 и бутан C_4H_{10}.

Члены гомологического ряда характеризуются сходными, но не всегда одинаковыми химическими свойствами. Многие физические свойства (температура кипения, температура плавления и др.) в гомологических рядах изменяются закономерно.

Классификация органических веществ

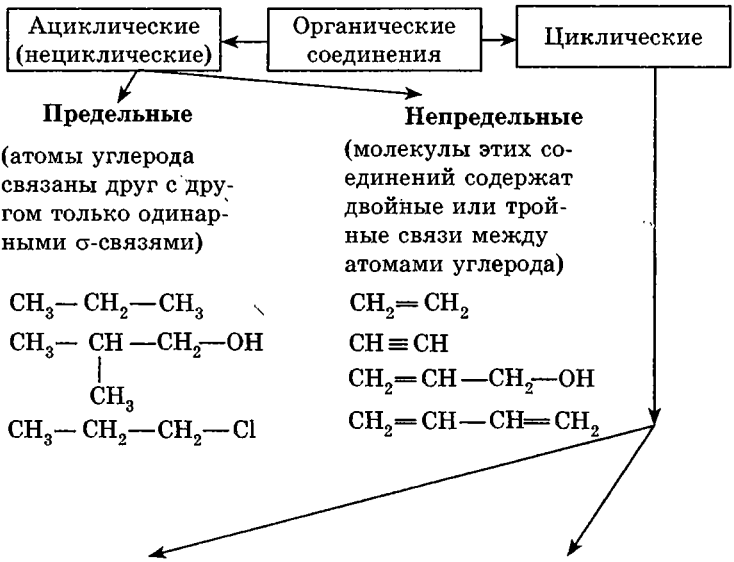
Как и неорганические соединения, органические вещества классифицируются, т. е. разделяются на классы.

Большинство органических соединений можно представить формулой: R—X, где R — углеводородный радикал; X — функциональная группа.



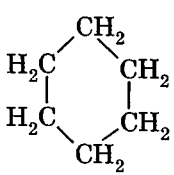
Функциональные группы — это группы атомов, которые определяют наиболее характерные химические свойства органических соединений. **Углеводородные радикалы** — остатки **УВ**, связанные с функциональными группами.

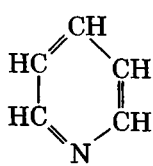
1. Классификация органических веществ по строению углеводородного радикала (R)

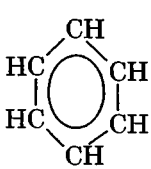


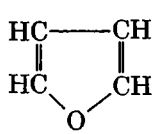
Карбоциклические
(в состав циклов входят только атомы углерода)

Гетероциклические
(в состав циклов кроме атомов углерода входят атомы других элементов)

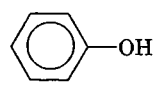
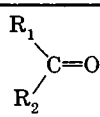
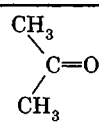
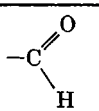
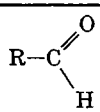
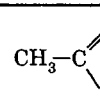
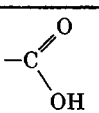
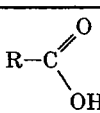
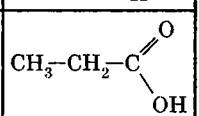
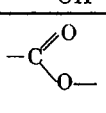
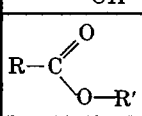
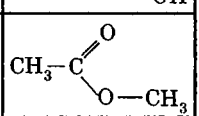
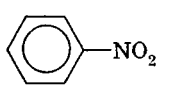
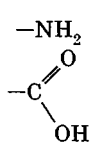
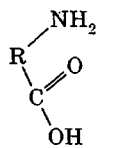
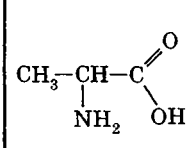








2. Классификация органических веществ по функциональным группам (X)

X	Название функциональной группы	RX	Название класса	Примеры
—OH	Гидроксильная группа (гидроксил)	R—OH	Спирты	$CH_3—CH_2—OH$
			Фенолы	
	Карбонильная группа (карбонил)		Кетоны	
	Альдегидная группа		Альдегиды	
	Карбоксильная группа (карбоксил)		Карбоновые кислоты	
	Сложноэфирная группа		Сложные эфиры	
$—NH_2$	Аминогруппа	$R—NH_2$	Первичные амины	$C_2H_5—NH_2$
$—NO_2$	Нитрогруппа	$R—NO_2$	Нитросоединения	
	Аминогруппа + Карбоксил		Аминокислоты*	

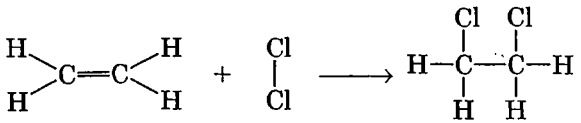
* Аминокислоты — пример соединений со смешанными функциями.

Типы органических реакций

Рассмотрим типы органических реакций на отдельных примерах.

1. Реакции присоединения

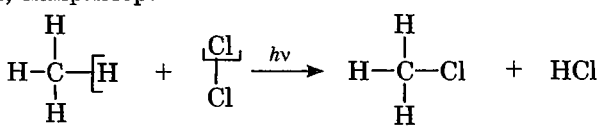
Реакции присоединения характерны для непредельных соединений, содержащих кратные связи; например:



Этен (этилен) 1,2-Дихлорэтан

2. Реакции замещения

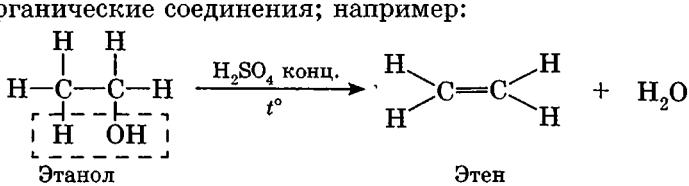
В ходе реакций замещения происходит обмен атомов или атомных групп, входящих в состав органического вещества, на атомы или атомные группы молекул реагента; например:



Метан Хлорметан

3. Реакции отщепления (элиминирования)

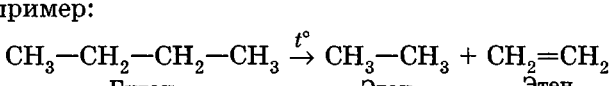
В результате отщепления атомов и атомных групп от молекул органических веществ образуются непредельные органические соединения; например:



Этанол Этен

4. Реакции разложения

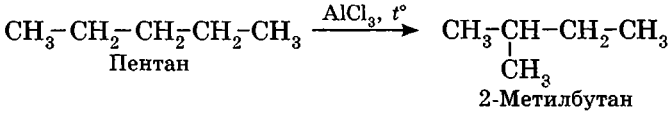
В ходе реакций разложения из одного органического вещества образуются два новых органических вещества; например:



Бутан Этан Этен

5. Реакции изомеризации

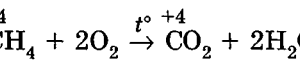
Реакции изомеризации — это реакции превращения данного органического вещества в его изомер; например:



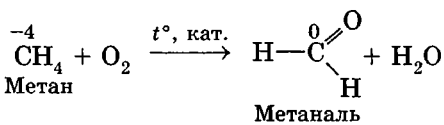
6. Реакции окисления

Реакции окисления — это реакции, в ходе которых степень окисления углерода, входящего в состав органического вещества, увеличивается; например:

а) полное окисление

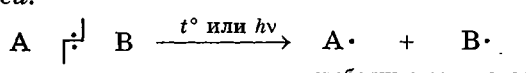


б) неполное окисление



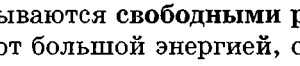
Органические реакции можно классифицировать и по способу разрыва ковалентных связей в молекулах реагирующих веществ.

1. Свободнорадикальный (гомолитический) разрыв связей:



Такому разрыву подвергаются малополярные ковалентные связи под действием света или высокой температуры. Образующиеся частицы содержат неспаренные электроны и называются **свободными радикалами**. Эти частицы обладают большой энергией, очень активны.

2. Ионный (гетеролитический) разрыв связей:



Такому разрыву подвергаются полярные ковалентные связи. Образующиеся органические ионные частицы отличаются от неорганических тем, что они возникают только в момент реакции.

Вопросы для контроля

1. Что изучает органическая химия?
2. Какие вещества называются углеводородами?
3. Что такое производные углеводородов?
4. Какова валентность углерода в органических соединениях? Почему?
5. Как можно объяснить многообразие органических соединений?
6. Что такое химическое строение веществ? Объясните на примере.
7. Назовите типы углерод-углеродных цепей.
8. Что такое изомерия? Назовите типы изомерии.
9. Приведите примеры взаимного влияния атомов или групп атомов в молекулах органических соединений.
10. Что такое гомологический ряд; гомологи? Приведите примеры.
11. Как можно классифицировать органические вещества?
12. Дайте классификацию органических веществ по функциональным группам.
13. Назовите типы органических реакций.
14. Каковы способы разрыва связей в молекулах органических веществ?
15. Что такое гибридизация электронных облаков?
16. Охарактеризуйте типы гибридизации и соответствующие им валентные состояния атома углерода. Приведите примеры.

Упражнения для самостоятельной работы

1. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей для каждого атома углерода в следующих соединениях:

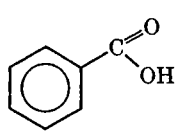
   а) $H_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$; б) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CHBr_2$

2. Укажите, какие из следующих веществ по отношению друг к другу являются гомологами:

   а) C_2H_4; б) C_4H_{10}; в) C_3H_6; г) C_6H_{14}; д) C_6H_6; е) C_6H_{12}; ж) C_7H_{12}; з) C_5H_{12}; и) C_2H_2.

3. Укажите, к какому классу относится каждое из следующих веществ:

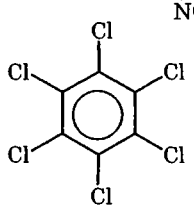
   а) $C_3H_7{-}OH$ б) $H{-}C(=O){-}H$ в) C_6H_{12}

   г)  д) $CH_3{-}C(=O){-}OH$

4. Укажите, к какому типу относится каждая из следующих реакций:

а) $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$ б) $C_2H_5OH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4} C_2H_4 + H_2O$

в) $CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + HONO_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_2O$

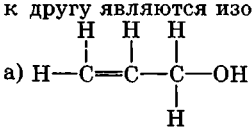
г)  $+ 6Cl_2 \xrightarrow{t^\circ}$  $+ 6HCl$

д) $C_2H_5OH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2 + 3H_2O$

е) $CH_4 \xrightarrow{t^\circ} C + 2H_2$

ж) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$

5. Укажите, какие из следующих веществ по отношению друг к другу являются изомерами и какие — гомологами:

а) 

б) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$

в) 

Тест № 15
по теме: «Основные положения органической химии»
(Число правильных ответов — 17)
Вариант I

1. Какие атомы углерода в соединении

$$\overset{1}{H_2}C{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3$$

находятся в первом валентном состоянии?

Ⓐ 1 Ⓑ 2 Ⓒ 3 Ⓓ 4

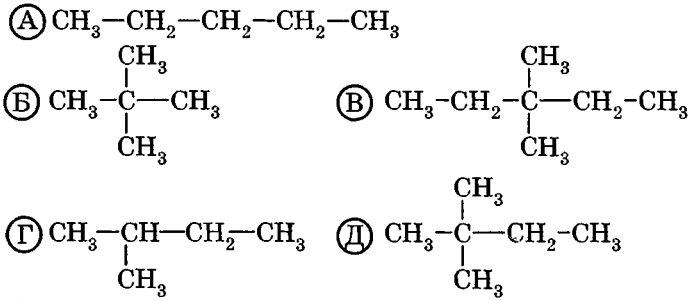
2. Какие атомы углерода в соединении

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3$$

находятся в состоянии sp^3-гибридизации?

Ⓐ 1 Ⓑ 2 Ⓒ 3 Ⓓ 4

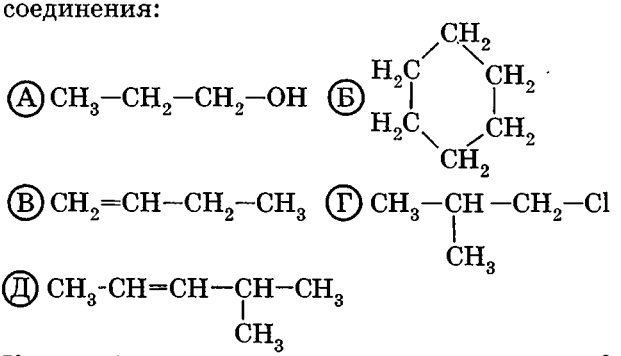
3. Какие из следующих соединений являются изомерами?



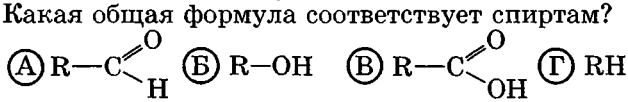
4. Какие из следующих соединений являются гомологами?

А C_2H_4 Б C_4H_{10} В C_3H_6 Г C_4H_8 Д C_2H_2

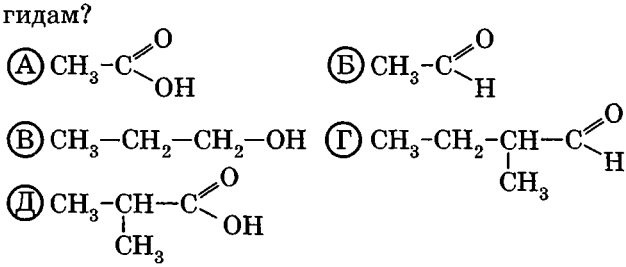
5. Укажите ациклические предельные органические соединения:



6. Какая общая формула соответствует спиртам?



7. Какие из следующих соединений относятся к альдегидам?



8. Какие из следующих реакций относятся к реакциям замещения?

Ⓐ $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$

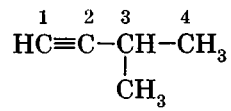
Ⓑ $CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$

Ⓒ $CH_3CH_2OH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4\ (к)} CH_2 = CH_2 + H_2O$

Ⓓ $CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + \underset{\text{разб.}}{HONO_2} \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_2O$

Вариант II

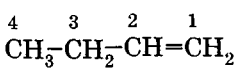
1. Какие атомы углерода в соединении



находятся в третьем валентном состоянии?

Ⓐ 1 Ⓑ 2 Ⓒ 3 Ⓓ 4

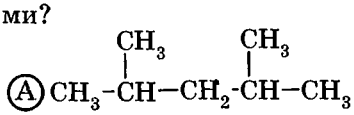
2. Какие атомы углерода в соединении

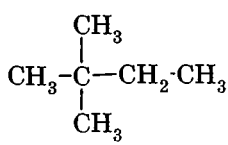


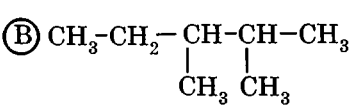
находятся в состоянии sp^2-гибридизации?

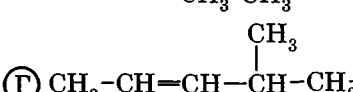
Ⓐ 1 Ⓑ 2 Ⓒ 3 Ⓓ 4

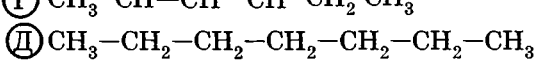
3. Какие из следующих соединений являются изомерами?

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

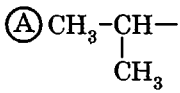
Ⓓ 

Ⓔ 

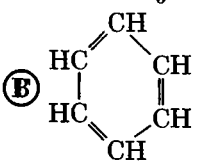
4. Какие из следующих соединений являются гомологами?

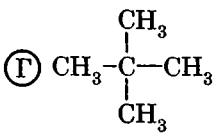
Ⓐ C_4H_6 Ⓑ C_3H_6 Ⓒ C_5H_{10} Ⓖ C_6H_{12} Ⓓ C_8H_{12}

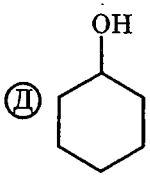
5. Укажите ациклические непредельные органические соединения:

Ⓐ 

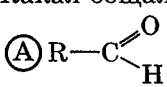
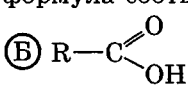
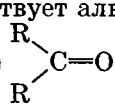
Ⓑ $CH{\equiv}CH$

Ⓑ 

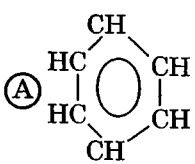
Ⓖ 

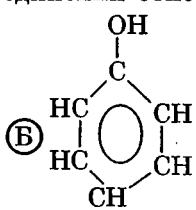
Ⓓ 

6. Какая общая формула соответствует альдегидам?

Ⓐ  Ⓑ  Ⓒ  Ⓖ $R{-}NH_2$

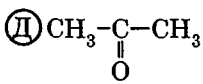
7. Какие из следующих соединений относятся к углеводородам?

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ $CH_3{-}CH_2{-}OH$

Ⓖ $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Ⓓ 

8. Какие из следующих реакций относятся к реакциям присоединения?

Ⓐ $C_2H_6 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_2H_5Cl + HCl$

Ⓑ $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$

Ⓒ $CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[(Ni,\ t^\circ)]{Pt} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

Ⓖ $HC{\equiv}CH + Ag_2O \xrightarrow{NH_4OH} Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag + H_2O$

§ 9.2. Электронные эффекты заместителей в органических соединениях

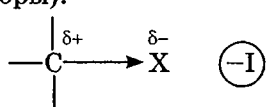
В рассмотренной выше теории строения органических соединений А.М. Бутлерова говорится о взаимном влиянии атомов и атомных групп в молекулах органических веществ друг на друга. Современные представления об электронном строении молекул позволяют объяснить это взаимное влияние.

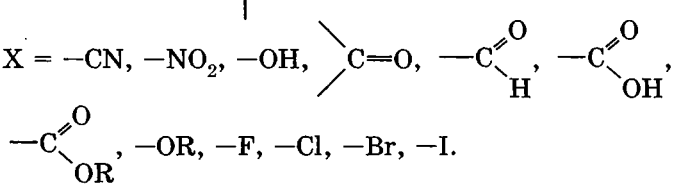
Атомы и атомные группы в молекулах органических соединений могут быть объединены общим названием **заместители.**

Существует два важнейших эффекта влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле — индуктивный и мезомерный эффекты.

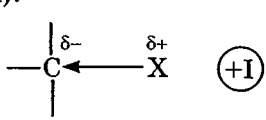
Индуктивный эффект (I) — это смещение электронной плотности вдоль σ-связи от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности. При этом происходит поляризация связи.

Атомы или группы атомов, электротрицательность которых больше электроотрицательности атома углерода, в связях с ним оттягивают на себя электроны связи и обладают отрицательным индуктивным эффектом −I (электроноакцепторы):





Атомы и группы с меньшей электроотрицательностью отталкивают от себя электроны в связях с углеродом и обладают положительным индуктивным эффектом +I (электронодоноры):



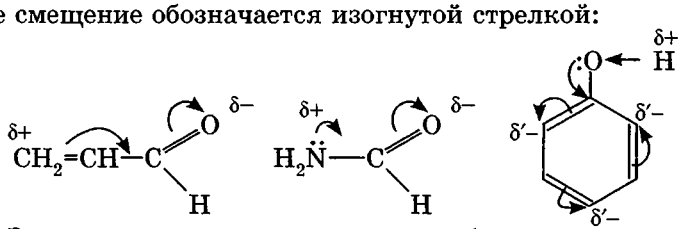
X = Алкил (CH_3—, CH_3—CH_2—, CH_3—CH_2—CH_2—, CH_3—$\underset{|}{CH}$—CH_3...)

I-эффект передается по цепи σ-связей и быстро уменьшается при удалении от заместителя, вызывающего этот эффект:

$$\overset{\delta''+}{CH_3} \rightarrow \overset{\delta'+}{CH_2} \rightarrow \overset{\delta-}{Cl} \qquad \delta'+ > \delta''+$$

Мезомерный эффект (эффект сопряжения) М характерен для соединений с сопряженными связями, в которых простые связи чередуются с кратными связями или (и) с атомами, имеющими неподеленные электронные пары (O, S, N).

Мезомерный эффект — это поляризующее влияние атома или группы атомов, проявляющееся в смещении электронов π-связей или неподеленных электронных пар отдельных атомов (O, S, N) в сторону атомов с недостроенной до октета электронной оболочкой. В результате на противоположных концах системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды. Электронное смещение обозначается изогнутой стрелкой:



Электронодонорные группы, способные к частичной или полной передаче пары электронов, обладают положительным мезомерным эффектом (+M), а электроноакцепторные группы, поляризующие систему в противоположном направлении, — отрицательным (−M).

Мезомерный эффект передается по цепи сопряженных связей без ослабления.

Мезомерный эффект атомов или группы атомов может совпадать по знаку с индуктивным эффектом, но может иметь и противоположный знак, например, атом хлора обладает отрицательным индуктивным эффектом и положительным мезомерным эффектом.

Таблица 47

Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Суммарное электронное влияние заместителя в сопряженных системах
	индуктивный	мезомерный	
Алкил ($-CH_3$, $-C_2H_5$ и т. д.)	+I	—	Электронодоноры
$-NH_2$, $-NHAlk$, $-NAlk_2$	−I	+M	Электронодоноры (+M >> −I)
$-OH$	−I	+M	Электронодонор (+M > −I)
Алкокси ($-OCH_3$, $-OC_2H_5$ и т.д.)	−I	+M	Электронодоноры (+M > −I)
Галогены	−I	+M	Электроноакцепторы (−I > + M)
$-NO_2$	−I	−M	Электроноакцептор
$-COOH$	−I	−M	Электроноакцептор
$-SO_3H$	−I	−M	Электроноакцептор
	−I	−M	Электроноакцептор

В целом при оценке влияния заместителей на распределение электронной плотности в молекуле необходимо учитывать суммарное действие индуктивного и мезомерного эффектов. Все заместители в зависимости от того, повышают они или понижают электронную плотность в молекуле, рассматривают как электронодонорные или электроноакцепторные (табл. 47).

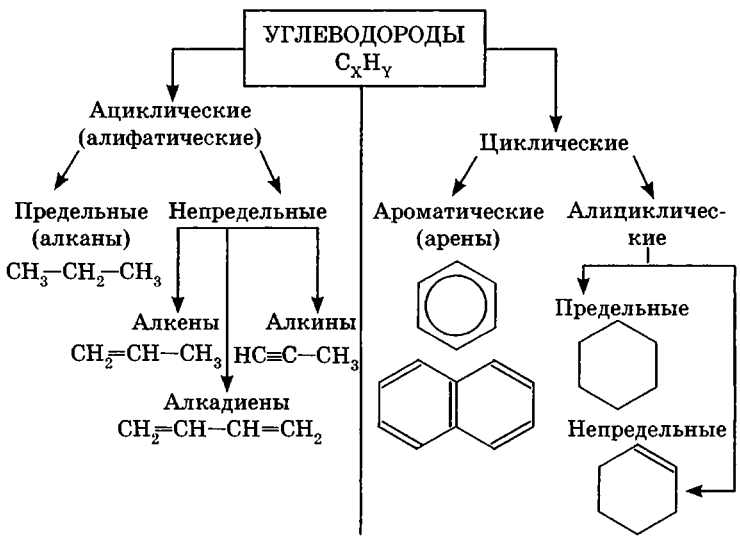
Вопросы для контроля

1. Какие типы эффектов заместителей существуют?
2. Что такое индуктивный эффект?
3. Какие заместители проявляют положительный индуктивный эффект, а какие — отрицательный?
4. Как изменяется индуктивный эффект по мере удаления от заместителя?
5. Какие системы называются сопряженными?
6. Что такое мезомерный эффект?

7. Какие заместители проявляют +М, а какие −М-эффект?
8. Как изменяется мезомерный эффект по мере удаления от заместителя?
9. Назовите примеры заместителей, которые смещают электронную плотность по индуктивному и мезомерному эффектам в разных направлениях.

§ 9.3. Предельные углеводороды (алканы)

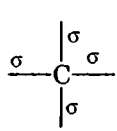
Общая классификация углеводородов (УВ) может быть представлена следующей схемой:



АЛКАНЫ
(предельные или насыщенные УВ, парафины)

$$C_nH_{2n+2},\ n \geqslant 1$$

● **Алканы — это нециклические УВ, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации и связаны друг с другом только σ-связями:**



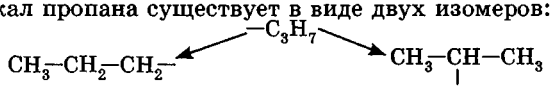
Гомологический ряд алканов

Молекулярная формула алкана	Название алкана	Молекулярная формула одновалентного УВ радикала (алкила) $-C_nH_{2n+1}$*	Название алкила (алкильного радикала)
CH_4	Метан	$-CH_3$	Метил
C_2H_6	Этан	$-C_2H_5$	Этил
C_3H_8	Пропан	$-C_3H_7$**	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	$-C_4H_9$***	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	$-C_5H_{11}$	Пентил (амил)
C_6H_{14}	Гексан	$-C_6H_{13}$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	$-C_7H_{15}$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	$-C_8H_{17}$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	$-C_9H_{19}$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	$-C_{10}H_{21}$	Децил

---

* Алкильный радикал (алкил) получается при отнятии одного атома водорода от молекулы алкана.

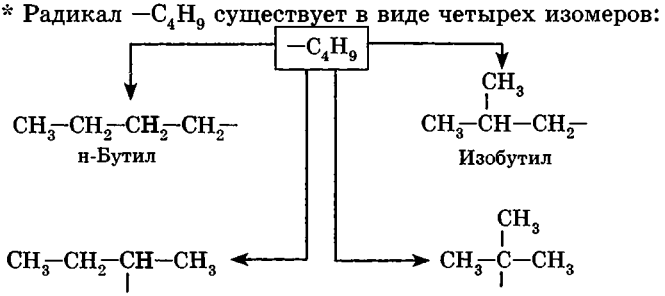
**Радикал пропана существует в виде двух изомеров:



н-Пропил (нормальный пропил). Свободная валентность находится у *первичного атома «С»*

Изопропил (вторичный пропил, втор-пропил). Свободная валентность находится у *вторичного атома «С»*

*** Радикал $-C_4H_9$ существует в виде четырех изомеров:



н-Бутил

Изобутил

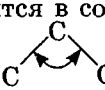
Втор-бутил (Вторичный бутил)

Трет-бутил (Третичный бутил)

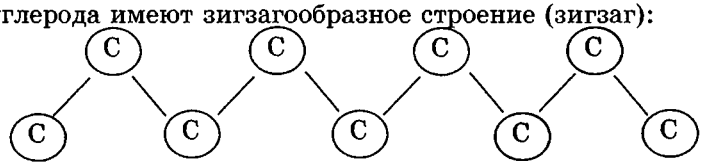
Свободная валентность находится у *третичного атома «С»*

Каждый атом углерода в молекуле алкана связан простыми связями с четырьмя атомами («С» или «Н») и не может присоединять другие атомы. Поэтому алканы и называют предельными, или насыщенными углеводородами.

Строение алканов. Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3-гибридизации, угол



между связями C C составляет 109°28′, поэтому молекулы нормальных алканов с большим числом атомов углерода имеют зигзагообразное строение (зигзаг):



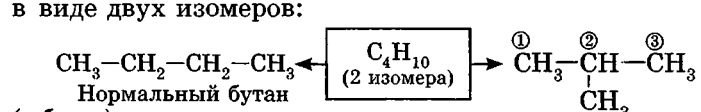
Длина связи С—С в предельных углеводородах равна 0,154 нм (1 нм = 10^{-9} м):

$$\overset{0{,}154\ \text{нм}}{\overbrace{\text{—C—C—}}}$$

Изомерия и номенклатура алканов

Возможна только изомерия цепи. Первые три члена гомологического ряда алканов (CH_4, C_2H_6, C_3H_8) изомеров не имеют.

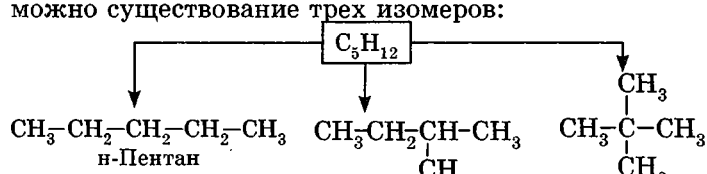
Четвертый член гомологического ряда существует в виде двух изомеров:



Нормальный бутан (н-бутан), имеет неразветвленную цепь углеродных атомов

Изобутан (2-метилпропан), имеет разветвленную цепь углеродных атомов

Для пятого члена гомологического ряда алканов возможно существование трех изомеров:



н-Пентан

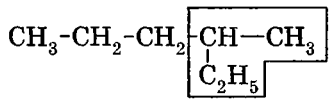
2-Метилбутан (изопентан)

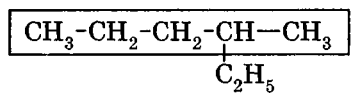
2,2-Диметилпропан (неопентан)

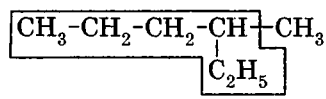
Согласно международной номенклатуре изомеры с разветвленной цепью углеродных атомов следует рассматривать как производные алкана с самой длинной неразветвленной углеродной цепью.

Правила образования названий разветвленных алканов по международной номенклатуре (ИЮПАК)

Найти самую длинную (главную) неразветвленную цепь углеродных атомов.

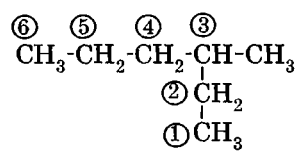




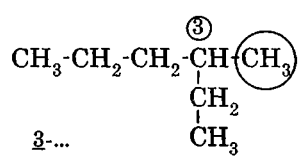


Таким образом, в данном соединении главная цепь содержит 6 углеродных атомов.

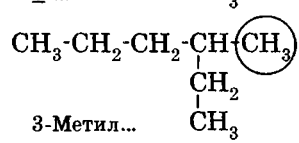
Пронумеровать атомы углерода главной цепи. Номер атома углерода, у которого находится заместитель (алкильный радикал), должен быть наименьшим.



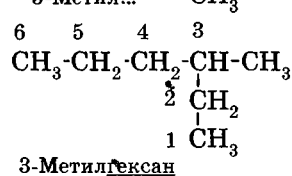
Указать положение заместителя (номер атома углерода, у которого находится алкильный радикал).



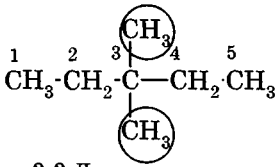
Назвать алкильный радикал



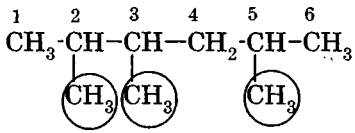
Назвать алкан, соответствующий главной цепи.



В молекуле с несколькими одинаковыми заместителями нужно указать положение каждого заместителя. Сумма номеров положений заместителей должна иметь наименьшее значение. Число одинаковых заместителей обозначают греческими числительными: ди- (два), три- (три), тетра- (четыре), пента- (пять) и т.д.

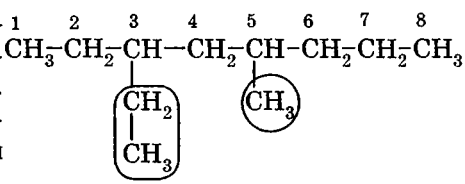


3,3-Диметилпентан



2,3,5-Триметилгексан

Разные заместители называют в алфавитном порядке. Сумма номеров положений заместителей минимальная.



5-Метил-3-этилоктан

Физические свойства алканов

CH_4... C_4H_{10}	C_5H_{12}... $C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$...
Газы (без запаха)	Жидкости (имеют запах)	Твердые вещества (без запаха)

t° кипения и t° плавления увеличиваются

Алканы — бесцветные вещества, легче воды, плохо растворяются в воде.

Химические свойства алканов

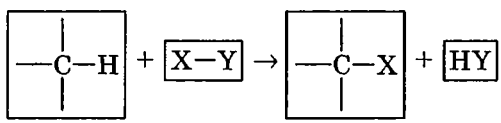
Тривиальное (историческое) название алканов — «парафины» — означает «не имеющие сродства». Алканы химически малоактивны. Низкая реакционная способность алканов обусловлена прочностью и очень малой полярностью связей С—С и С—Н в их молекулах вслед-

ствие почти одинаковой электроотрицательности атомов углерода и водорода.

Для алканов наиболее характерны **реакции замещения.** В этих реакциях происходит гомолитическое расщепление ковалентных связей, т. е. они осуществляются по свободнорадикальному (цепному) механизму.

1. Реакции замещения (разрыв связей C—H)

$$RH + XY \rightarrow RX + HY$$

или 

1. **Галогенирование** (замещение атома водорода атомом **галогена — F, Cl, Br** с образованием **галогеналкана RHal).**

Алканы очень активно реагируют с фтором. Хлорирование протекает под действием света и является **фотохимической цепной реакцией.** Теорию цепных реакций разработал советский ученый, один из основоположников химической физики, академик Н.Н.Семенов (1896—1986), за что в 1956 г. был удостоен Нобелевской премии. Низшие алканы (CH_4, C_2H_6, C_3H_8) можно прохлорировать полностью. В молекуле метана атомы хлора могут заместить от одного до четырех атомов водорода в зависимости от соотношения реагентов:

$$\underset{\text{Метан}}{CH_4} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\substack{\text{Хлор-}\\\text{метан}}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\substack{\text{Дихлор-}\\\text{метан}}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\substack{\text{Трихлор-}\\\text{метан}}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\substack{\text{Тетра-}\\\text{метан}}}{CCl_4}$$

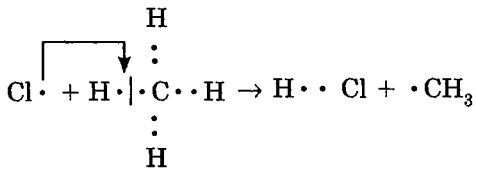
Механизм реакции

Реакция осуществляется в три стадии (цепь реакций):
а) инициирование (зарождение цепи) — гомолитическое расщепление молекулы Cl_2 с образованием свободных радикалов хлора:

$$Cl\cdot|\cdot Cl \xrightarrow{h\nu} \underset{\substack{\text{Свободные}\\\text{радикалы}}}{Cl\cdot + \cdot Cl}$$

Свободные радикалы — это атомы или группы атомов с неспаренными электронами ($\cdot Cl$, $\cdot H$, $\cdot CH_3$...);

б) развитие цепи — взаимодействие радикала хлора с молекулой алкана, метильного радикала с новой молекулой хлора и т.д.:



$$\cdot CH_3 + Cl\cdot|\cdot Cl \rightarrow CH_3Cl + \cdot Cl \text{ и т.д.}$$

в) обрыв цепи (происходит при соединении двух радикалов друг с другом):

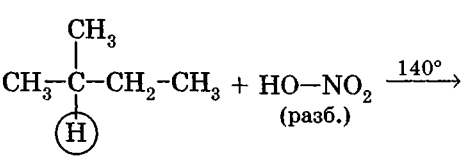
$$Cl\cdot + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$$
$$CH_3\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_3$$
$$CH_3\cdot + \cdot Cl \rightarrow CH_3Cl$$

2. **Нитрование** (замещение атома водорода **нитрогруппой** — NO_2 с образованием **нитроалканов** $R{-}NO_2$). Нитрующий реагент — азотная кислота HNO_3 ($HO{-}NO_2$).

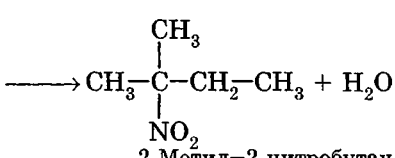
Обычно для нитрования алканов используется разбавленная азотная кислота при $t^\circ = 140^\circ C$ и при повышенном или нормальном давлении (**реакция М.И. Коновалова**).

$$\underset{\text{(разб.)}}{CH_3{-}CH_3 + HO{-}NO_2} \xrightarrow{140^\circ} \underset{\text{нитроэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}NO_2} + H_2O$$

Наиболее легко замещаются атомы водорода у третичного атома углерода, труднее — у вторичного, наиболее трудно — у первичного; например:



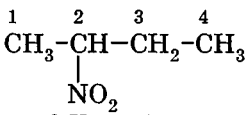
2-Метилбутан



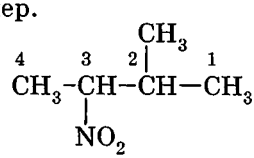
2-Метил–2-нитробутан

Номенклатура нитро- и галогеналканов

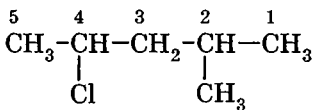
В основе названия нитро- или галогеналкана лежит название самой длинной неразветвленной цепи. Заместители перечисляют в алфавитном порядке. Атомы «С» нумеруют так, чтобы заместитель, который пишется первым, имел меньший номер.



2-Нитробутан



2-Метил-3-нитробутан



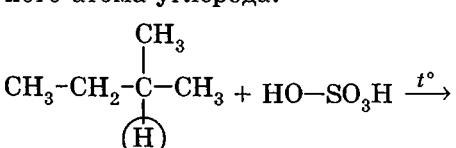
2-Метил-4-хлорпентан

3. **Сульфирование** (замещение атома водорода **сульфогруппой — SO_3H** с образованием **алкансульфокислот RSO_3H**). Сульфирующий реагент — серная кислота H_2SO_4 ($HO{-}SO_3H$).

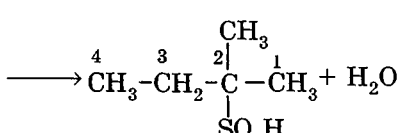
Сульфирование алканов происходит при действии очень концентрированной H_2SO_4 при небольшом нагревании.

$$CH_4 + HOSO_3H \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Сульфометан}}{CH_3SO_3H} + H_2O$$

Наиболее легко замещается атом водорода у третичного атома углерода:



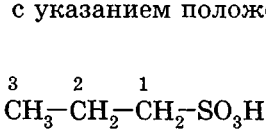
2-Метилбутан



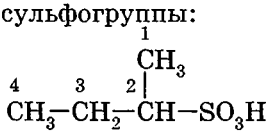
2-Метилбутан-2-сульфокислота
(2-Метил-2-сульфобутан)

Номенклатура сульфопроизводных алканов

К названию соответствующего алкана нужно прибавить приставку «сульфо» или окончание «сульфокислота» с указанием положения сульфогруппы:



1-Сульфопропан



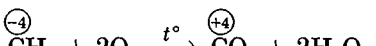
Бутан–2-сульфокислота

II. Реакции окисления

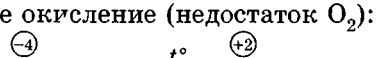
При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$).

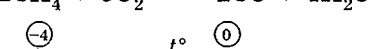
1. Окисление кислородом воздуха при высоких температурах (горение):

а) полное окисление (избыток O_2) с образованием углекислого газа и воды:

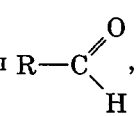
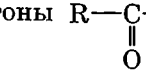


б) неполное окисление (недостаток O_2):





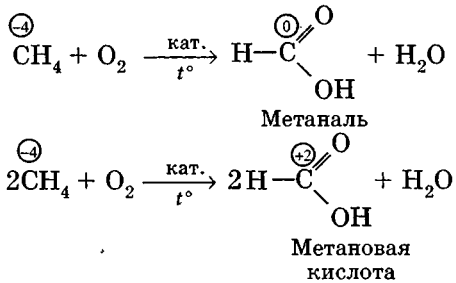
2. Окисление кислородом воздуха при невысоких температурах в присутствии катализаторов (неполное каталитическое окисление).

В результате могут образоваться альдегиды  , кетоны  , спирты ROH, карбоновые кислоты RCOOH.

Например, при каталитическом окислении метана в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции могут образоваться следующие продукты:



Метан — Метанол



III. Термические превращения алканов

1. Крекинг (англ. *cracking* — расщепление) — это разрыв связей С—С в молекулах алканов с длинными углеродными цепями, в результате которого образуются алканы и алкены с меньшим числом атомов углерода.

Термический крекинг (пиролиз) осуществляется при температуре 450—700°С:

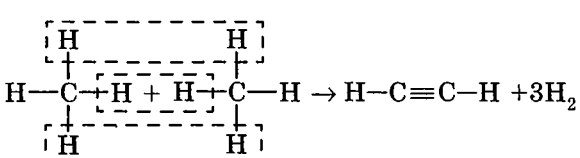
$$\underset{\text{н.нонан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{н.пентан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + \underset{\text{бутен-1}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3}$$

2. Дегидрирование (отщепление водорода; происходит в результате разрыва связей С—Н; осуществляется в присутствии катализаторов при повышенных температурах).

При дегидрировании метана образуется *этин (ацетилен):*

$$2CH_4 \xrightarrow{\approx 1000^\circ} C_2H_2 + 3H_2$$

С помощью структурных формул эту реакцию можно показать так:



При нагревании метана до 1200°С он разлагается на простые вещества:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$$

При дегидрировании других алканов образуются *алкены*:

$$\underset{\text{Этан}}{C_2H_6} \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} \underset{\substack{\text{Этен}\\(\text{этилен})}}{C_2H_4} + H_2$$

При дегидрировании н-бутана образуются бутен- или бутен-2 (смесь *цис-* и *транс*-изомеров):

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

3. Дегидроциклизация (ароматизация, дегидрирование алканов с образованием ароматических соединений):

$$\underset{\text{Гептан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[Pt]{300^\circ C} \underset{\text{Метилбензол}}{C_6H_5{-}CH_3} + 4H_2$$

4. Изомеризация (превращение химического соединения в его изомер):

н-алкан → изоалкан

$$\underset{\text{Бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[AlCl_3]{100^\circ C} \underset{\substack{\text{Изобутан}\\(\text{2-метилпропан})}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}CH_3}$$

Получение алканов

Получение *метана*

1. В промышленности:
   а) из природного газа;
   б) синтез из оксида углерода (II) и водорода:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[P]{Ni,\ 300^\circ C} CH_4 + H_2O$$

2. В лаборатории:
   а) гидролиз карбида алюминия

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3;$$

   б) сплавление солей уксусной кислоты со щелочами

$$\underset{\substack{\text{Ацетат натрия (твердый)}\\(\text{твердый})}}{CH_3COONa} + NaOH \xrightarrow{t^\circ} CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

Получение *гомологов метана*

1. В промышленности:

а) из природного сырья (нефть, газ, горный воск);

б) синтез из оксида углерода (II) и водорода

$$nCO + (2n + 1)H_2 \xrightarrow[Fe]{300^\circ C} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

2. В лаборатории:

а) каталитическое гидрирование непредельных УВ

$$\underset{\text{Алкен}}{C_nH_{2n}} + H_2 \xrightarrow[(Ni,\ 150^\circ C)]{Pt} \underset{\text{Алкан}}{C_nH_{2n+2}}$$

$$\underset{\text{Алкин}}{C_nH_{2n-2}} + 2H_2 \xrightarrow{Pt} \underset{\text{Алкан}}{C_nH_{2n+2}}$$

б) взаимодействие галогеналканов с натрием **(реакция А. Вюрца).**

В элементарном акте реакции участвуют две молекулы галогеналкана и два атома натрия. Атомы натрия отрывают атомы галогенов от галогеналканов, образующиеся при этом углеводородные радикалы соединяются друг с другом, образуя алкан с удвоенным по сравнению с исходным галогеналканом числом атомов углерода; например:

$$\underset{\text{хлорметан}}{CH_3{-}Cl} + 2Na + \underset{\text{хлорметан}}{Cl{-}CH_3} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{этан}}{CH_3{-}CH_3} + 2NaCl$$

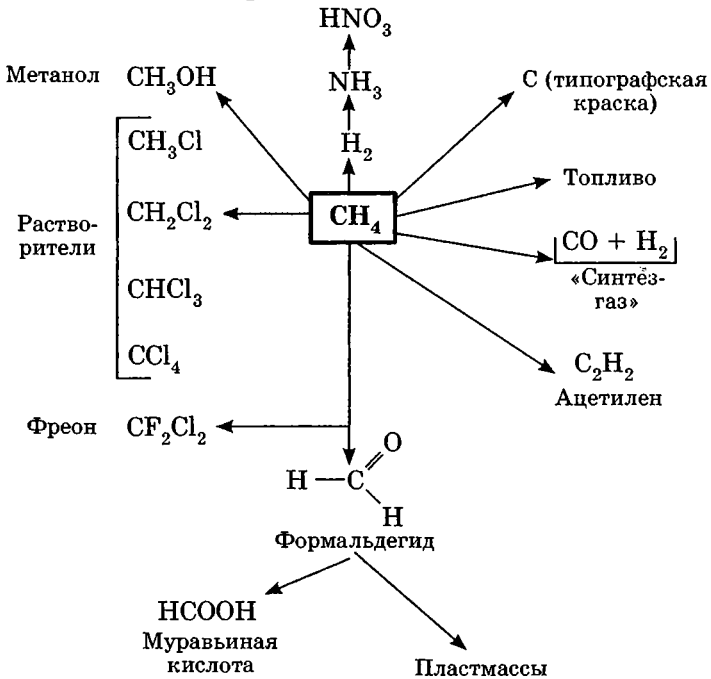
В реакции Вюрца могут участвовать и разные галогеналканы:

$$\underset{\text{2-хлорпропан}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}Cl} + 2Na + Cl{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t^\circ}$$

$$\rightarrow \underset{\text{2-метилбутан}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3} + 2NaCl$$

(Подумайте, какие еще алканы образуются при взаимодействии 2-хлорпропана и хлорэтана с натрием.)

Применение метана



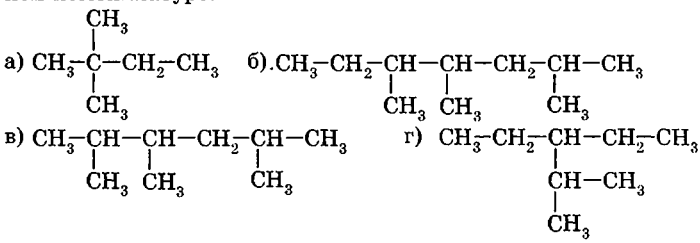
Вопросы для контроля

1. На какие типы разделяются углеводороды?
2. Какие углеводороды называются предéльными? Приведите примеры предельных углеводородов.
3. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в алканах? Укажите тип гибридизации атомов углерода в предельных углеводородах.
4. Какую геометрическую форму имеет молекула метана? Укажите значение угла между связями в этой молекуле.
5. Назовите первые десять членов гомологического ряда алканов и соответствующие им одновалентные радикалы.
6. Какой тип изомерии существует в ряду алканов? Какие алканы не имеют изомеров?
7. Какой тип реакций характерен для алканов? Почему?
8. Что такое «галогенирование», «нитрование», «сульфирование»?
9. Объясните механизм цепной реакции.
10. Какие продукты могут быть получены при окислении метана?

11. Что такое крекинг?
12. Что такое «дегидрирование», «дегидроциклизация», «изомеризация»?
13. Какими способами можно получать метан и его гомологи?

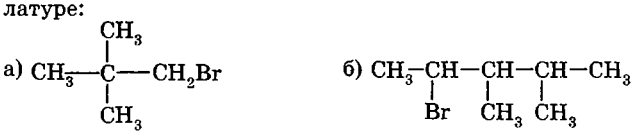
Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Назовите следующие алканы по международной заместительной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы следующих алканов:
   а) 2,5-диметилгексан;
   б) 2-метил-3-этилпентан;
   в) 4-изопропил-3-этилгептан;
   г) 3,3,5,5-тетраметилоктан;
   д) 5-изобутил-4-этилдекан;
   е) 4-вторбутил-2-метилгептан.

   Укажите изомеры среди этих веществ.
3. Напишите структурные формулы всех алканов с молекулярной формулой C_6H_{14} и назовите их по международной номенклатуре. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.
4. Напишите структурные формулы всех алканов состава C_7H_{16}, главная цепь которых состоит из 5 атомов углерода. Назовите каждое соединение по международной номенклатуре.
5. Как можно получить следующие УВ, используя реакцию Вюрца: а) 2,6-диметилгептан; б) 2,8-диметилнонан; в) 3,4-диметилгексан; г) октан?
6. Напишите уравнения реакций получения гексана из следующих соединений:
   а) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH=CH_2$; б) $CH_3–CH_2–CH_2Br$.
7. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:



в) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

г) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3$

д) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-SO_3H$

е) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

8. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) 3-бром-2-хлорпентан;
   б) 3-метил-2,4-дихлоргептан;
   в) 2,2-диметил-4-нитропентан;
   г) 2,4-диметил-5-нитрогексан;
   д) 2,3-диметилпентан-3-сульфокислота;
   е) 2,3,3-триметилгексан-2-сульфокислота.
9. Какие монохлорпроизводные могут образовываться при хлорировании 2,2,3-триметилпентана? Напишите уравнения реакций и назовите продукты.
10. Напишите уравнения реакций сульфирования и нитрования (по Коновалову) 2-метилпропана. Назовите продукты.
11. Напишите уравнения реакций термических превращений гексана, которые происходят: а) при крекинге; б) при дегидрировании; в) при дегидроциклизации; г) при изомеризации.
12. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_3COONa \xrightarrow{+NaOH} X_1 \xrightarrow{+Br_2,\ h\nu} X_2 \xrightarrow{+Na} X_3 \xrightarrow{+HNO_3\ разб.} X_4$

$X_3 \xrightarrow{H_2SO_4\ конц.} X_5$

б) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{+X_1} CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{+X_2}$

$\xrightarrow{+X_2} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_3} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_4} CO_2$

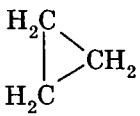
   Назовите продукты реакций.
13. Какой объем (н.у.) займет газ, образовавшийся при пропускании 112 л водорода над углеродом при 500°С в присутствии никелевого катализатора? Полученный газ полностью сжигают, а продукты горения пропускают через 2 л 10%-го раствора гидроксида натрия (ρ = 1,1 г/мл). Какая соль и в каком количестве образуется в растворе?
14. Продукты полного сгорания 6,72 л (н. у.) смеси этана и пропана обработали избытком известковой воды, при этом образовалось 80 г осадка. Каков количественный состав исходной смеси?

§ 9.4. Понятие о циклоалканах

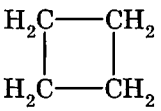
● **Циклоалканы (циклопарафины) — это насыщенные углеводороды, содержащие цикл из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода.**

$$C_nH_{2n},\ n \geq 3$$

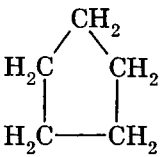
Простейшие циклоалканы (без боковых цепей):



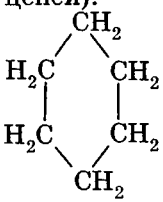
Циклопропан



Циклобутан

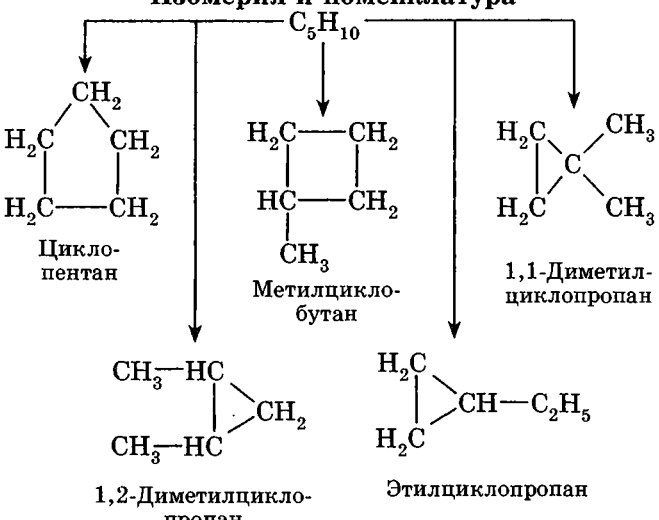


Циклопентан

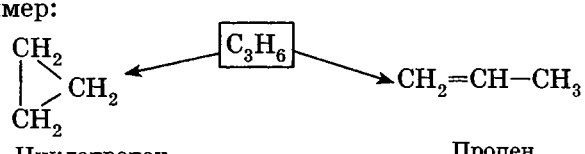


Циклогексан

Изомерия и номенклатура



Циклоалканы изомерны соответствующим алкенам. Например:

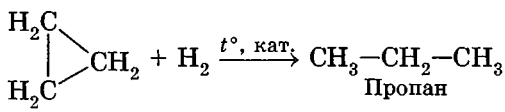


Физические свойства

Циклопропан, циклобутан — газообразные вещества. Циклопентан, циклогексан — жидкие вещества; высшие циклоалканы — твердые вещества. Все циклоалканы плохо растворимы в воде.

Химические свойства

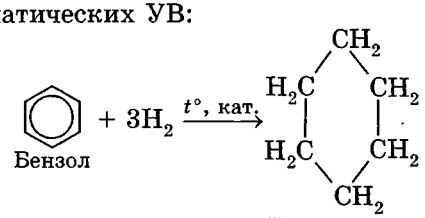
Для циклоалканов характерны все химические свойства насыщенных углеводородов: реакции замещения, отщепления (дегидрирование), разложения и окисления. В отличие от алканов для циклоалканов возможны реакции присоединения. Например:



Циклопропан — Пропан

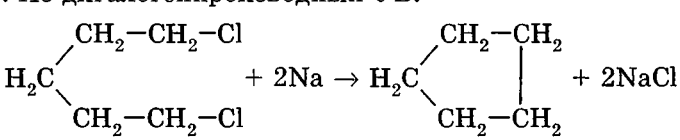
Получение

1. Из нефти (входят в состав нафтеновых нефтей).
2. Из ароматических УВ:



Бензол — Циклогексан

3. Из дигалогенпроизводных УВ:



1,5-Дихлорпентан — Циклопентан

Вопросы для контроля

1. Что такое циклоалканы и какова их общая формула?
2. Назовите простейшие циклоалканы.
3. Какие реакции возможны для циклоалканов в отличие от алканов?
4. Назовите способы получения циклоалканов.

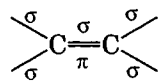
§ 9.5. Непредельные углеводороды. Алкены (этиленовые УВ)

Непредельные, или ненасыщенные УВ содержат кратные углерод-углеродные связи (>C=C<, −C≡C−)

АЛКЕНЫ
(олефины, этиленовые УВ)

$$C_nH_{2n},\ n \geqslant 2$$

● **Алкены — это нециклические УВ, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации и связаны друг с другом двойной связью:**



Длина связи C=C в алкенах равна 0,134 нм. Каждый атом углерода у двойной углерод-углеродной связи соединен с тремя другими атомами и может присоединять еще один атом.

Гомологический ряд

Молекулярная формула алкена C_nH_{2n}	Название алкена	
	международная номенклатура	тривиальное (традиционное)
C_2H_4	Этен	Этилен
C_3H_6	Пропен	Пропилен
C_4H_8	Бутен	Бутилен
C_5H_{10}	Пентен	Амилен

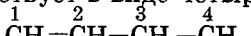
Одновалентный радикал этилена CH_2=CH— называется **винилом.**

Изомерия и номенклатура

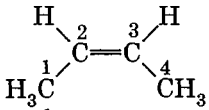
Для алкенов возможны 3 типа изомерии: изомерия углеродной цепи, изомерия положения двойной связи, *цис-транс*-изомерия.

Первые 2 члена гомологического ряда — этен и пропен — изомеров, относящихся к классу алкенов, не имеют.

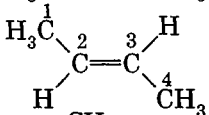
Третий член гомологического ряда алкенов C_4H_8 существует в виде четырех изомеров:



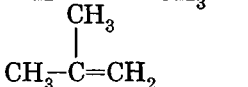
Бутен-1



Цис-бутен-2



Транс-бутен-2

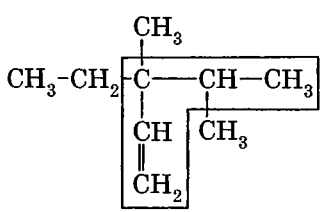


Метилпропен

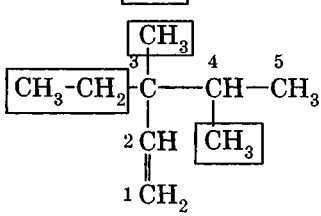
Алкены изомерны другому классу соединений — циклоалканам. Они имеют одинаковую общую формулу C_nH_{2n}.

Правила составления названий алкенов по международной номенклатуре

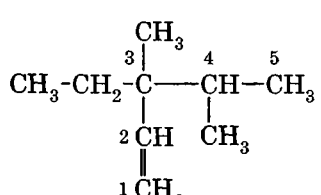
Найти наиболее длинную (главную) цепь углеродных атомов, которая содержит двойную связь и наибольшее число заместителей (ответвлений).



Пронумеровать атомы углерода главной цепи так, чтобы атом «С», у которого начинается двойная связь, имел наименьший номер.

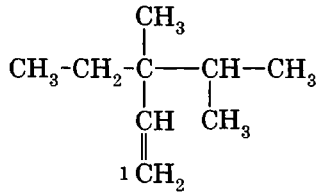


Назвать заместители (алкильные радикалы) в алфавитном порядке и алкен, соответствующий главной цепи.



3,4-Диметил-3-этилпентен...

Цифрой указать положение двойной связи после названия главной цепи.



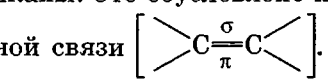
3,4-Диметил-3-этилпентен-1

Физические свойства

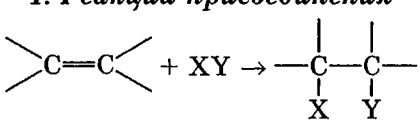
C_2H_4—C_4H_8 газы; C_5H_{10}—$C_{16}H_{32}$ жидкости; $C_{17}H_{34}$... твердые вещества

Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

Алкены обладают большей реакционной способностью, чем алканы. Это обусловлено наличием в их молекулах двойной связи  . π-связь менее прочная, чем σ-связь. Она легко разрушается под воздействием различных реагентов. Освободившиеся в результате разрыва π-связи валентности углеродных атомов используются для присоединения атомов или групп атомов молекулы реагента. Для алкенов характерны **реакции присоединения.**

1. Реакции присоединения



1. *Присоединение водорода ($+H_2$) — гидрирование,* образуются алканы:

$$\underset{\text{Этен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow[\text{или Ni, 150°C}]{\text{Pt}} \underset{\text{Этан}}{CH_3{-}CH_3}$$

2. *Присоединение галогенов ($+F_2$, Cl_2, Br_2, I_2) — галогенирование,* образуются дигалогеналканы:

$$\underset{\text{Бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + \underset{\substack{(H_2O)\\ \text{Бромная вода}}}{Br_2} \rightarrow \overset{1}{CH_3}\text{-}\overset{②}{CH}(Br)\text{-}\overset{③}{CH}(Br)\text{-}\overset{4}{CH_3}$$

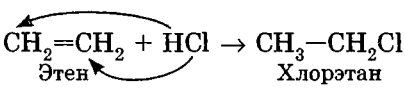
2,3-Дибромбутан

Бромная вода (раствор Br_2 в воде) имеет желто-оранжевый цвет. При взаимодействии с алкенами бромная вода обесцвечивается, поэтому реакция с бромной водой используется для идентификации алкенов.

Как уже указывалось при изучении неорганической химии, реакции, которые используются для идентификации различных веществ, называются *качественными реакциями.*

Реакция с бромной водой является *качественной реакцией на все непредельные углеводороды, в том числе на алкены.*

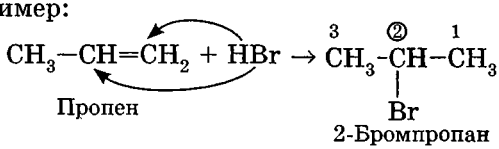
3. *Присоединение галогеноводородов (+HHal) — гидрогалогенирование,* образуются моногалогеналканы:



Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам происходит по правилу В.В. Марковникова.

Правило Марковникова. При присоединении веществ типа HX (X = Hal, OH и т. д.) к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к атому углерода у кратной связи, связанному с бóльшим числом атомов водорода.

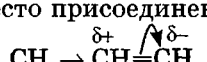
Например:



Механизм присоединения по правилу Марковникова

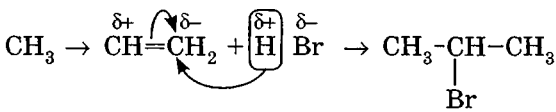
Ориентация присоединения объясняется поляризацией молекулы несимметричного алкена в результате действия индуктивного эффекта.

Алкильные группы как электронодонорные заместители определяют место присоединения протона.

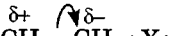


Метильная группа отталкивает электроны связи CH_3—C, что приводит к поляризации π-связи. Электроны π-связи являются очень подвижными, т. е. легко смещаются к атому C(1). Это смещение показывают изогнутой

стрелкой (↷). В результате на атоме С(1) возникает частичный отрицательный заряд δ^-, а на атоме С(2) — частичный положительный заряд δ^+. При присоединении галогеноводорода протон H^+ присоединяется к атому С(1), несущему частичный отрицательный заряд:



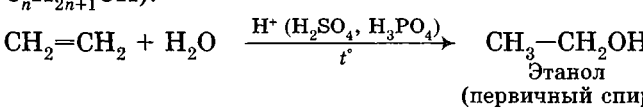
Для производных непредельных углеводородов, которые содержат заместители, проявляющие значительный электроноакцепторный эффект, реакция идет против правила Марковникова:



Например:

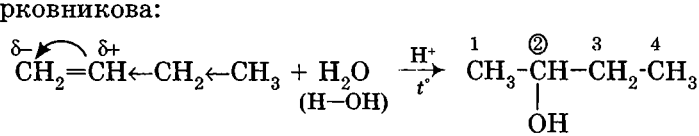
$$CH_2{=}CH{-}COOH + HCl \rightarrow ClCH_2{-}CH_2{-}COOH$$

4. *Присоединение воды ($+H_2O$) — гидратация,* образуются предельные одноатомные спирты (алканолы $C_nH_{2n+1}OH$).



Этанол
(первичный спирт)

Присоединение воды также происходит по правилу Марковникова:



Бутанол-2
(вторичный спирт)

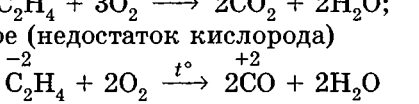
II. Реакции окисления

1. *Горение:*

а) полное (избыток O_2)



б) неполное (недостаток кислорода)



2. *Взаимодействие с O_2 в присутствии катализатора* (образуются эпоксиды):

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[300°C]{Ag} 2CH_2{-}CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\,/$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Эпоксиэтан (этиленоксид)

3. *Неполное окисление под действием окислителей типа $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.*

При действии разбавленного водного раствора $KMnO_4$ в слабощелочной среде происходит гидроксилирование алкенов (введение гидроксогрупп) с образованием диолов **(реакция Е. Е. Вагнера).** Раствор $KMnO_4$ при этом обесцвечивается:

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + HOH \rightarrow \underset{\quad OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2}$$

(упрощенное уравнение)

Этандиол-1,2 (этиленгликоль)

Полное уравнение:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow[Na_2CO_3]{NaOH\ или}$$
$$\rightarrow 3\ \underset{\quad OH\quad OH}{CH_2{-}CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

Реакция с $KMnO_4$ является качественной реакцией на непредельные УВ, в том числе на алкены.

III. Реакции полимеризации

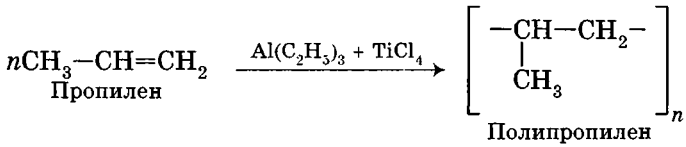
Процесс полимеризации алкенов открыт А.М. Бутлеровым.

● **Полимеризацией называется процесс соединения одинаковых молекул (мономеров), протекающий за счет разрыва кратных связей, с образованием высокомолекулярного соединения (полимера).**

$$\underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} + \underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} + \ldots \xrightarrow{t°,\ P,\ кат.}$$
$$\rightarrow \ldots -CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2- \ldots$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{Полиэтилен}$$

$$n CH_2 = CH_2 \xrightarrow{t°,\ P,\ кат.} (-CH_2{-}CH_2-)_n,$$ где

n — степень полимеризации (число молекул мономера).



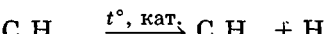
(Подробнее о высокомолекулярных соединениях см. раздел 12).

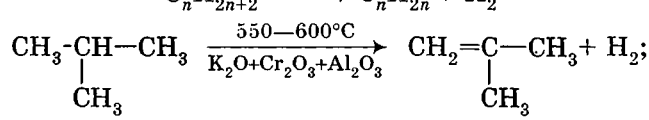
Получение

В промышленности:

1) крекинг алканов (см. стр. 503);

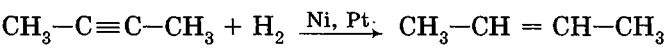
2) дегидрирование алканов





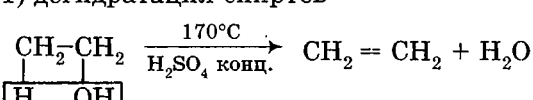
3) гидрирование алкинов



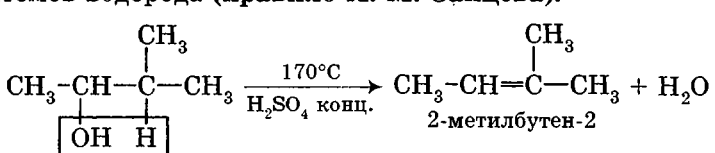


В лаборатории:

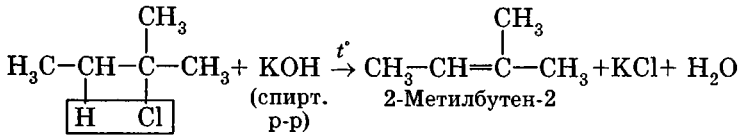
1) дегидратация спиртов



При дегидратации спиртов атом водорода отщепляется от атома углерода, связанного с наименьшим числом атомов водорода **(правило А. М. Зайцева):**

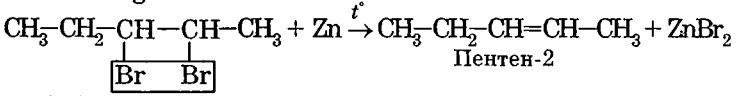


2) дегидрогалогенирование моногалогеналканов (-HHal) действием твердой щелочи или ее спиртового раствора. Происходит по правилу А.М.Зайцева:



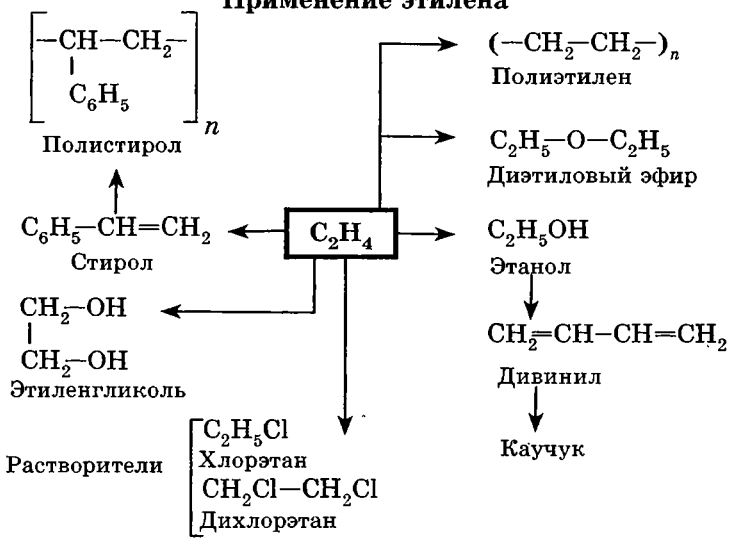
2-Метил-2-хлорбутан — 2-Метилбутен-2

3) дегалогенирование (−2Hal) дигалогеналканов с атомами галогена у соседних атомов «С» действием Zn или Mg:



2, 3-Дибромпентан — Пентен-2

Применение этилена



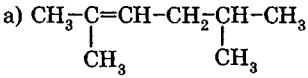
Вопросы для контроля

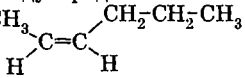
1. Какие углеводороды называются непредельными?
2. Какие непредельные УВ называются алкенами? Напишите общую формулу гомологического рада алкенов.
3. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкенов.
4. Укажите валентное состояние и тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных двойной связью в молекулах алкенов.
5. Какие типы изомерии характерны для алкенов? Напишите структурные формулы изомеров пентена и назовите их по международной номенклатуре.

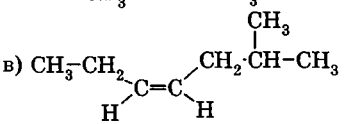
6. Объясните, почему для алкенов возможна геометрическая изомерия.
7. Какой тип реакций характерен для алкенов? Почему?
8. Какие виды реакций присоединения характерны для алкенов?
9. Сформулируйте правило Марковникова.
10. В каких случаях реакции присоединения идут против правила Марковникова?
11. Какие реакции являются качественными реакциями на алкены? Напишите уравнения этих реакций.
12. Что называется полимеризацией?
13. Какими способами получают алкены: а) в промышленности; б) в лабораторных условиях?
14. Какие продукты можно получать из этилена?

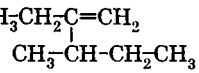
Задачи и упражнения для самостоятельной работы

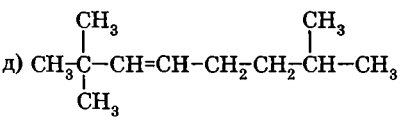
1. Назовите следующие алкены по международной номенклатуре:

а) 

б) 

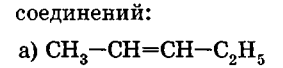
в) 

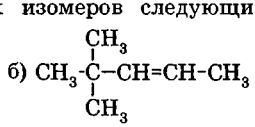
г) 

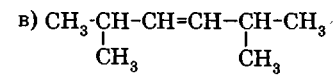
д) 

Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

2. Напишите структурные формулы следующих алкенов: а) *транс*–5-метилгептен-2; б) 2,5-диметилгексен-1; в) 2,3-диметилбутен-2; г) 2,4,4-триметилпентен-2; д) 2-метил-3,6-диэтилоктен-4; е) 3-этилгексен-3. Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.
3. Напишите структурные формулы всех алкенов с молекулярной формулой C_6H_{12} и назовите их по международной номенклатуре.
4. Напишите формулы геометрических изомеров следующих соединений:

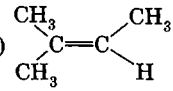
а) 

б) 

в) 

Назовите эти изомеры.

5. Используя правило Марковникова, напишите уравнения следующих реакций присоединения:

а) $CH_3-CH=CH_2 + HCl \rightarrow$ б)  $+ HCl \rightarrow$

в) $CH_3-CH_2-CH = CH_2 + HI \rightarrow$

г) $CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

Назовите продукты реакций.

6. Напишите уравнения реакций окисления разбавленным водным раствором $KMnO_4$ следующих соединений: а) 2-метилбутена-2; б) 2-метилпентена-1.
7. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3$

б) $CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3$

в) 2,3-дибром-2-метилпентан $\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_2-CH_3$

8. Напишите уравнения реакций получения пентена-2 из следующих соединений: а) 2-бромпентана; б) пентанола-2; в) 2,3-дибромпентана; г) пентина-2.
9. Напишите уравнения реакций перехода 3-метилпентена-1 в 3-метилпентен-2. Для 3-метилпентена-2 напишите уравнения реакций гидрирования и бромирования.
10. Напишите уравнения реакций получения 4-метил-2-этилпентена-1 из спирта соответствующего строения, а также уравнения всех изученных реакций присоединения к 4-метил-2-этилпентену-1.
11. Напишите уравнения реакций окисления бутена-1 и пентена-2: а) избытком кислорода воздуха без катализатора; б) разбавленным водным раствором $KMnO_4$.
12. Напишите схемы полимеризации: а) изобутилена; б) 3-метилбутена-1.
13. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_1} CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_2}$

$\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+X_1} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_2}$

$\rightarrow CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{+X_3} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$

в) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Br \xrightarrow[(\text{спирт. р-р})]{+KOH} X_1 \xrightarrow{+HBr} X_2 \xrightarrow{+Na} X_3$

Назовите продукты реакций.

14. 1,6 л смеси пропана и пропена (объемная доля пропена 56%) смешали в темном сосуде при температуре 0°С с газом, полученным при действии 3,5 г перманганата калия на 26,5 мл хлороводородной кислоты с массовой долей HCl 20% (ρ = = 1,1 г/мл). Найти состав смеси газов в массовых долях после охлаждения реакционной смеси до 0°С (дихлорпропан — жидкость с $t^\circ_{кип}$ = 97°С).
15. При гидратации 20 л смеси бутана и одного из изомерных бутенов получилось 37 г спирта $C_4H_{10}O$, выход которого составляет 74% от теоретического. Каков состав исходной смеси и каково строение полученного спирта, если известно, что содержащийся в исходной смеси бутен может существовать в виде цис- и транс-изомеров?

§ 9.6. Диеновые углеводороды (алкадиены). Каучуки

• Диеновые УВ (алкадиены) — это УВ, в молекулах которых между атомами углерода имеются две двойные связи.

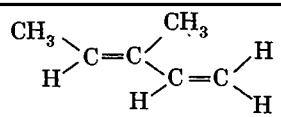
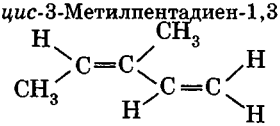
Общая формула: C_nH_{2n-2}, где $n \geq 3$.

Классификация

Тип диена	Взаимное расположение двойных связей в молекулах	Примеры
1. Диены с кумулированными связями	Две двойные связи находятся у одного атома углерода	$CH_2{=}C{=}CH_2$ Пропадиен (аллен)
2. Диены с сопряженными связями	Двойные связи разделены одной одинарной связью	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ Бутадиен-1,3
3. Диены с изолированными связями	Двойные связи разделены двумя или более одинарными связями	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ Пентадиен-1,4

Изомерия и номенклатура

Рассмотрим изомерию и номенклатуру диенов на примере диенового углеводорода с эмпирической формулой C_6H_{10}:

Структурная изомерия цепи	$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ Гексадиен-2,4 $CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH_2$ 3-Метилпентадиен-1,3
Структурная изомерия взаимного положения двойных связей	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$ Гексадиен-1,4 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ Гексадиен-1,5
Пространственная изомерия	 *цис*-3-Метилпентадиен-1,3  *транс*-3-Метилпентадиен-1,3
Межклассовая изомерия	$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Гексин-1 и его изомеры

Наибольшее практическое значение имеют диены с сопряженными связями:

Формула	Название		Физические свойства
	международное	тривиальное	
$CH_2=CH-CH=CH_2$	Бутадиен-1,3	Дивинил	Газ, $t^\circ_{кип.} = -5^\circ C$
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	2-Метилбутадиен-1,3	Изопрен	Легкокипящая жидкость

Электронное строение молекулы бутадиена-1,3

Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся во втором валентном состоянии (sp^2-гибридизация):

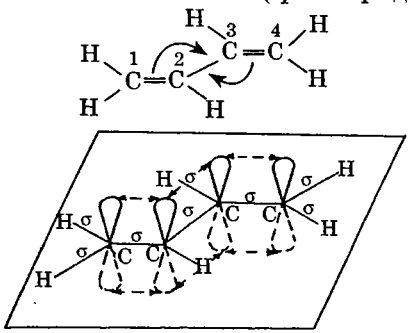


Рис. 30. Схема образования общего π-электронного облака в молекуле бутадиена-1,3

Электронные облака *p*-электронов, не участвующие в гибридизации, перпендикулярны плоскости, в которой расположены σ-связи. Эти четыре p-электрона образуют общее π-электронное облако (рис. 30), в результате чего происходит делокализация двойных связей в молекуле, связи между C_1 и C_2, C_3 и C_4 удлиняются (по сравнению с обычной двойной связью), а связь между C_2 и C_3 укорачивается (по сравнению с одинарной связью):

$$\underset{0{,}136\text{ нм}}{CH_2} \cdots \underset{0{,}146\text{ нм}}{CH} \cdots \underset{0{,}136\text{ нм}}{CH} \cdots CH_2$$

Такая особенность строения называется **эффектом сопряжения** двойных связей и определяет реакционную способность диенов.

Химические свойства

1. **Реакции присоединения**: например, присоединение галогенов:

$$\underset{\text{Бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow[(H_2O)]{+Br_2} \underset{\text{1,4-Дибромбутен-2}}{CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br} \xrightarrow[(H_2O)]{+Br_2} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{1,2,3,4-Тетрабромбутан}}{CH_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br}$$

Бромная вода обесцвечивается.

Обычно присоединение происходит по концам молекулы бутадиена-1,3, π-связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют новую π-связь, т. е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи. При избытке брома может быть присоединена еще одна молекула его по месту образовавшейся двойной связи.

2. Реакции полимеризации:

$$\underset{\text{Бутадиен-1,3}}{n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} \underset{\text{Бутадиеновый каучук}}{(-CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2-)_n}$$

Способы получения

1. Получение бутадиена-1,3:

1) Дегидрирование и дегидратация этанола **(реакция Лебедева):**

$$2CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[425^\circ C]{Al_2O_3;\ ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

2) Дегидрирование н-бутана или бутена-1:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[500\text{–}600^\circ C]{Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

$$CH_3{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[500\text{–}600^\circ C]{MgO,\ ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

2. Получение изопрена

$$\underset{\text{2-Метилбутан}}{CH_3{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H{-}CH_3} \xrightarrow[t^\circ]{Al_2O_3;\ Cr_2O_3} \underset{\text{Изопрен}}{CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2} + 2H_2$$

Каучуки

Каучуки — природные или синтетические продукты полимеризации некоторых диеновых углеводородов с сопряженными связями. Важнейшими физическими свойствами каучуков являются:

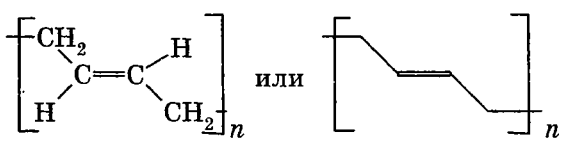
— эластичность (т.е. способность восстанавливать форму);

— непроницаемость для воды и газов.

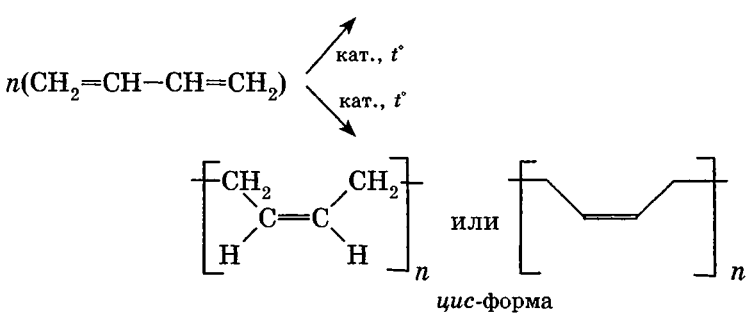
1. Натуральный каучук	Сок дерева гевея («као чоу» — слезы дерева)	$(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n$
2. Синтетические каучуки	Бутадиеновый	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$
	Изопреновый (аналог натурального каучука)	$(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n$
	Хлоропреновый	$(-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-)_n$
	Бутадиен-стирольный	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$

Получение каучуков

1. Получение бутадиенового каучука (впервые синтетический бутадиеновый каучук был получен в СССР в 30-х гг. С.В. Лебедевым)

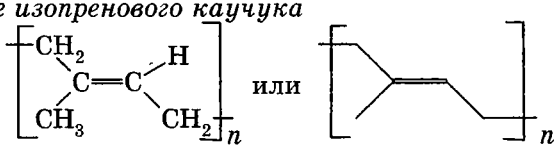


транс-форма

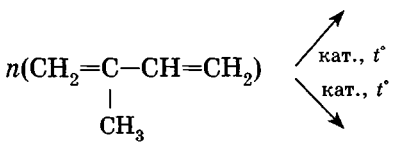


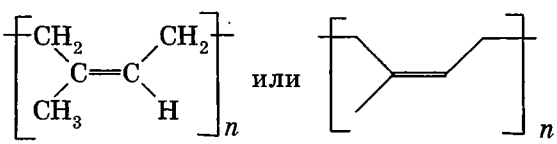
цис-форма

2. Получение изопренового каучука



транс-форма



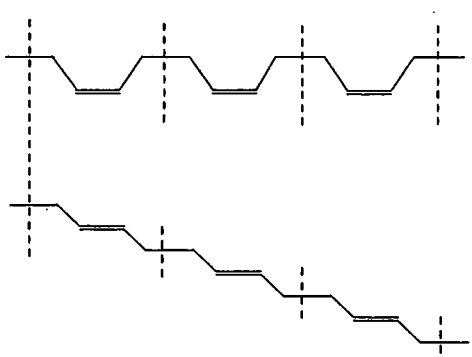


цис-форма

Макромолекулы каучуков имеют **стереорегулярное строение,** т. е. структурные звенья и функциональные группы расположены в пространстве в определенном порядке.

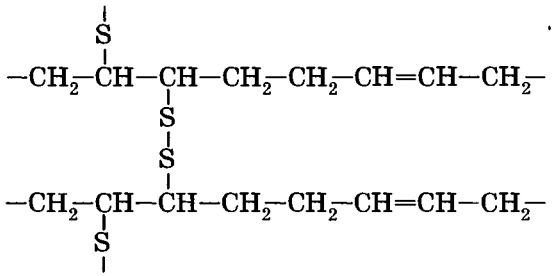
цис-Форма более эластична, так как легко скручивается в клубок.

транс-Форма менее эластична, так как макромолекулы более вытянуты.

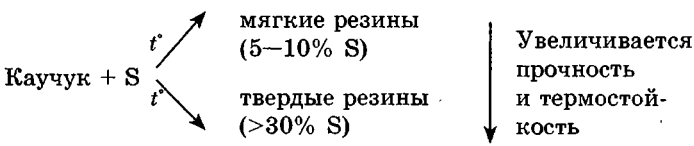


Вулканизация каучуков

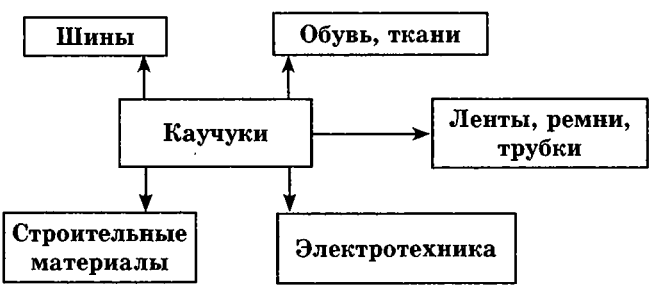
При взаимодействии каучуков с серой происходит образование **дисульфидных связей** между макромолекулами каучука по месту разрыва двойных связей («сшивание» линейных макромолекул):



Чем больше серы, тем больше образуется дисульфидных связей. В результате этого процесса, который называется **вулканизацией** каучука, образуются мягкие или твердые резины.



Применение каучуков



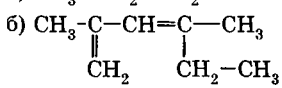
Вопросы для контроля

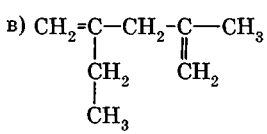
1. Какие соединения называются диеновыми углеводородами?
2. Как можно классифицировать диеновые углеводороды?
3. Какие виды изомерии характерны для диеновых углеводородов? Приведите примеры.
4. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3?
5. Каково электронное строение молекулы бутадиена-1,3?
6. Какие типы реакций наиболее характерны для диеновых УВ и почему?

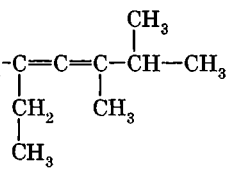
7. Что такое каучуки?
8. Какие виды синтетического каучука вы знаете?
9. Каковы важнейшие свойства каучука?
10. Опишите получение каучука из этанола по способу Лебедева.
11. Что такое вулканизация каучука?
12. В чем отличие резины от каучука?

Упражнения и задачи для самостоятельной работы

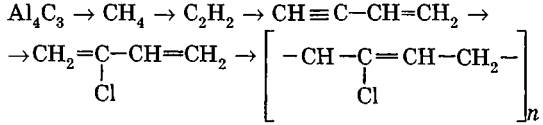
1. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава C_5H_8. Назовите их по международной номенклатуре.
2. Напишите структурные формулы соединений: а) 2,3-диметилбутадиен-1,3; б) гексадиен-1,5; в) бутадиен-1,2; г) 2-метилбутадиен-1,3; д) гексадиен-2,4.
   Укажите диены с сопряженными связями.
3. Назовите вещества, укажите тип диенового углеводорода:
   а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH=CH_2$

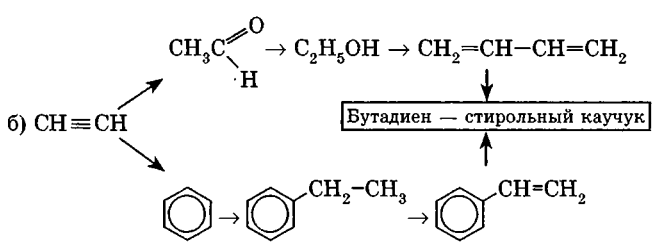
   б) 

   в) 

   г) 

4*. Напишите уравнения реакций следующих превращений:
   а) $Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CH\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow$

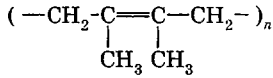
   б) 

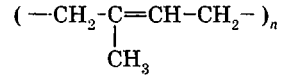
5. Назовите вещества, которые получаются в результате присоединения к 1 молю изопрена: а) одного моля Br_2, б) двух молей Br_2.

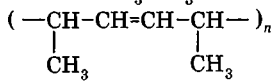
---

* Данное упражнение рекомендуем выполнить после изучения следующей темы.

6. Из каких мономеров можно получить полимеры указанного строения:

а) 

б) 

в) 

Назовите эти мономеры.

7. Сколько литров (молей) водорода необходимо для гидрирования 20 л смеси углеводорода C_4H_8 и бутадиена-1,3 до бутана, если известно, что углеводород C_4H_8, содержащийся в исходной смеси, получен (с выходом 80%) дегидратацией 22,2 г спирта $C_4H_{10}O$?
8. Сколько литров хлора потребуется для получения тетрахлорида $C_nH_{2n-2}Cl_4$ из 21,6 г диенового углеводорода C_nH_{2n-2}, если известно, что на бромирование одной двойной связи в 16,2 г этого диена пошло 48 г брома?

§ 9.7. Алкины (ацетиленовые УВ)

● **Алкины — это углеводороды, в молекулах которых два атома углерода находятся в состоянии sp-гибридизации и связаны друг с другом тройной связью: —C≡C—.**

Общая формула: C_nH_{2n-2}, $n \geqslant 2$.

Длина связи C≡C в алкинах равна 0,120 нм.

Каждый атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации связан с двумя другими атомами и может присоединять еще два атома.

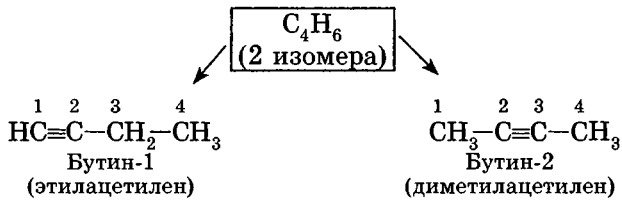
Гомологический ряд

Молекулярная формула алкина C_nH_{2n-2}	Название алкина	
	Международная номенклатура	Рациональная номенклатура
C_2H_2	Этин	Ацетилен
C_3H_4	Пропин	Метилацетилен
C_4H_6	Бутин	
C_5H_8	Пентин	

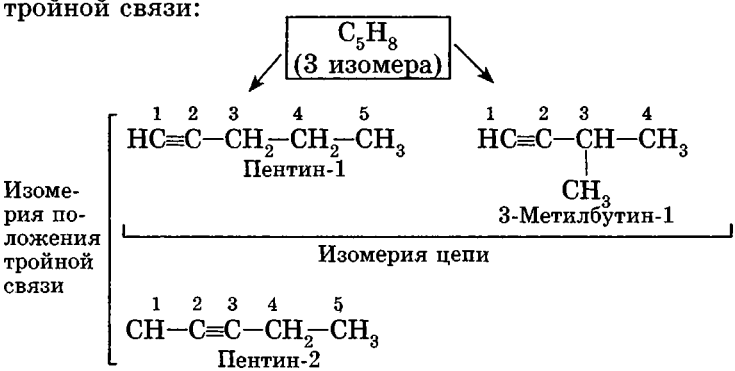
Изомерия и номенклатура

Существует 2 типа изомерии алкинов: изомерия положения тройной связи и изомерия цепи. Первые два члена гомологического ряда — этин и пропин — изомеров не имеют.

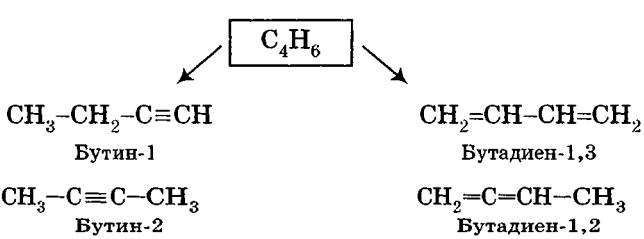
В случае бутинов возможен только один вид изомерии — изомерия положения тройной связи.



Изомеры 4-го члена гомологического ряда алкинов представляют и изомерию цепи, и изомерию положения тройной связи:



Алкины изомерны другому классу соединений — алкадиенам:



Правила составления названий алкинов по международной номенклатуре аналогичны правилам для алкенов.

Физические свойства

C_2H_2 ... C_4H_6 — Газы; C_5H_8 ... $C_{15}H_{28}$ — Жидкости; $C_{16}H_{30}$... — Твердые вещества

Плохо растворимы в воде.

Химические свойства

Алкины во многих реакциях обладают бóльшей реакционной способностью, чем алкены. Для алкинов, как и для алкенов, характерны **реакции присоединения.** Так как тройная связь содержит две π-связи, алкины могут вступать в реакции двойного присоединения (присоединять 2 молекулы реагента по тройной связи). Присоединение водородсодержащих реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

I. Реакции присоединения

1. Присоединение водорода (гидрирование)

На I ступени образуются алкены, на II ступени — алканы:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[\text{или Ni, 150°C}]{\text{Pt, Pd}} CH_2 = CH_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{или Ni, 150°C}]{\text{Pt, Pd}} CH_3 - CH_3$$

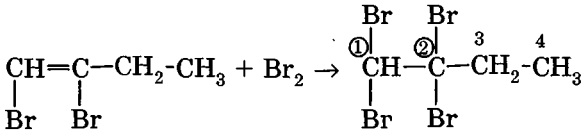
Суммарное уравнение:

$$HC \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow[\text{или Ni, 150°C}]{\text{Pt, Pd}} CH_3 - CH_3$$

2. Присоединение галогенов (галогенирование)

На I ступени образуются дигалогеналкены, на II — тетрагалогеналканы:

$$\underset{\text{Бутин-1}}{CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3} + Br_2 \xrightarrow[(H_2O)]{} \underset{\text{1,2-Дибромбутен-1}}{\overset{\textcircled{1}}{C}H(Br){=}\overset{\textcircled{2}}{C}(Br){-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3}$$

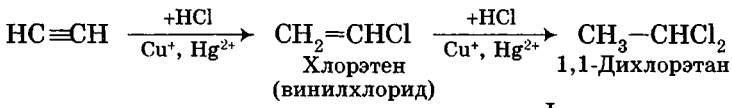


1,1,2,2-Тетрабромбутан

Реакция алкинов с бромной водой — качественная реакция на алкины. Бромная вода обесцвечивается.

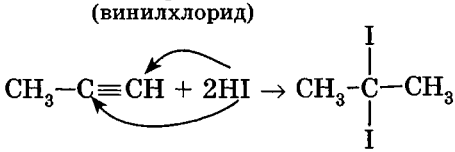
3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование)

На I ступени образуются моногалогеналкены, на II — дигалогеналканы:



Хлорэтен (винилхлорид)

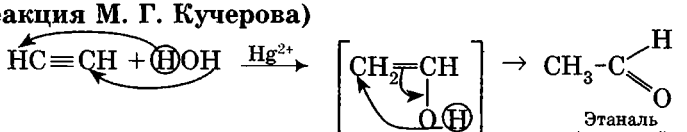
1,1-Дихлорэтан



2,2-Дийодпропан

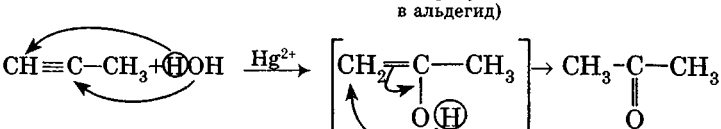
4. Присоединение воды (гидратация)

Ацетилен образует альдегид, его гомологи — кетоны **(реакция М. Г. Кучерова)**



Виниловый спирт (неустойчивое соединение, изомеризуется в альдегид)

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид)



Непредельный спирт

Пропанон (ацетон)

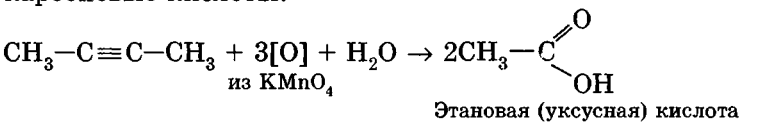
II. Реакции окисления

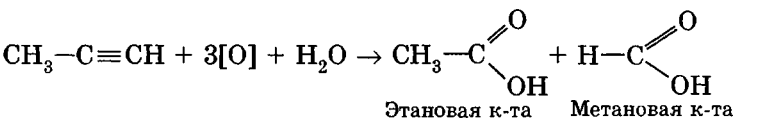
1. Горение (полное окисление)



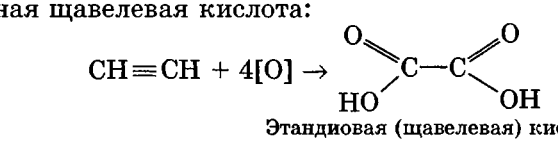
2. *Неполное окисление (под действием окислителей типа $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$)*

При действии сильных окислителей ($KMnO_4$ в нейтральной среде, $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде) алкины окисляются с разрывом молекулы по тройной связи (кроме ацетилена). Конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты:





При неполном окислении ацетилена образуется двухосновная щавелевая кислота:

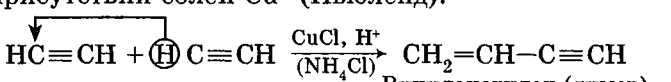


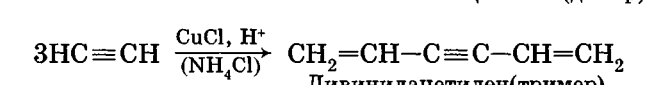
Реакция с $KMnO_4$ является качественной реакцией на алкины. Раствор $KMnO_4$ обесцвечивается.

III. Реакции полимеризации

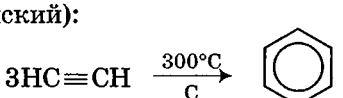
Алкины могут образовывать линейные димеры, тримеры и полимеры, циклические тримеры.

Линейная полимеризация ацетилена происходит в присутствии солей Cu^+ (Ньюленд):

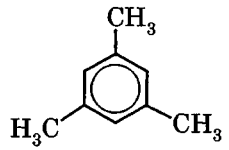




Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и другим ароматическим УВ (Н.Д. Зелинский, Б.А.Казанский):



$$3CH_3{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4\ (конц.)}$$



1,3,5-Триметилбензол

IV. Реакции замещения атомов «Н», связанных с *sp*-гибридизованными атомами углерода

Атомы водорода, связанные с *sp*-гибридизованными атомами углерода в молекулах алкинов, обладают значительной подвижностью, что объясняется поляризацией связи ≡C—H. В связи с этим данные атомы водорода могут замещаться атомами металлов, в результате чего образуются ацетилениды. *Способность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.*

$$2HC{\equiv}CH + 2Na \xrightarrow{NH_3\ (жидкий)} \underset{\text{Ацетиленид натрия}}{2HC{\equiv}CNa} + H_2\uparrow$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + CuCl \xrightarrow{NH_4OH} \underset{\text{Метилацетиленид меди (I)}}{CH_3{-}C{\equiv}CCu\downarrow} + HCl$$

$$CH{\equiv}CH + Ag_2O \xrightarrow{NH_4OH} \underset{\text{Ацетиленид серебра (1)}\ \text{(дизамещенный)}}{AgC{\equiv}CAg\downarrow} + H_2O$$

Получение алкинов

Ацетилен

1. В промышленности

Термическое разложение природного газа или УВ нефти:

$$2CH_4 \xrightarrow{\approx 1000^\circ C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{\approx 1200^\circ C} C_2H_2 + 2H_2$$

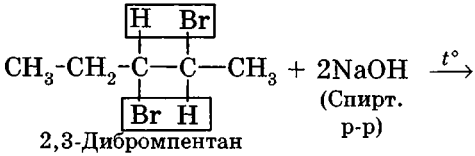
2. В лаборатории

Гидролиз карбида кальция (реакция впервые осуществлена немецким химиком Ф. Велером):

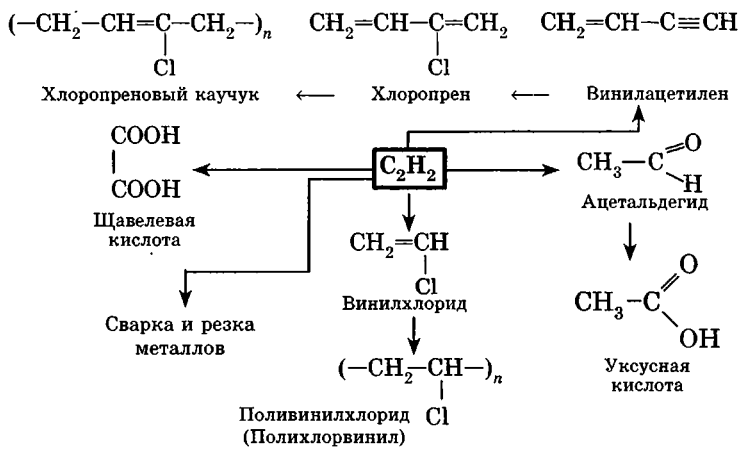
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Гомологи ацетилена

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов (—2HHal) действием спиртового раствора щелочи или твердой щелочи при нагревании:



Применение ацетилена



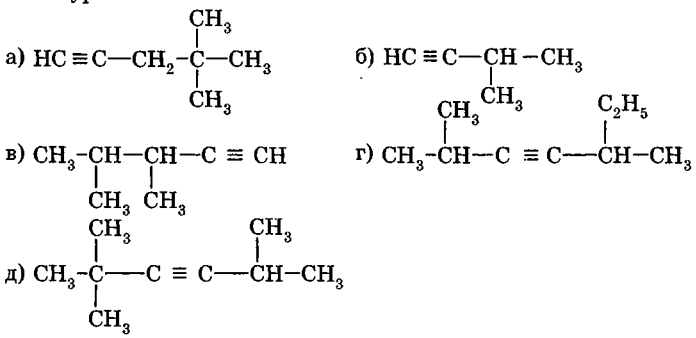
Вопросы для контроля

1. Какие углеводороды называются алкинами? Какова общая формула гомологического ряда алкинов?
2. Напишите молекулярные формулы и названия первых четырех членов гомологического ряда алкинов.
3. Укажите тип гибридизации орбиталей атомов углерода, связанных тройной связью.
4. Какие типы изомерии характерны для алкинов? Возможна ли для алкинов цис-транс-изомерия? Напишите структурные формулы изомеров пентина и назовите их по международной номенклатуре.
5. Какой тип реакций характерен для алкинов? Почему?
6. Напишите уравнения реакций присоединения, характерных для пропина.
7. Какие реакции являются качественными реакциями на алкины? Напишите уравнения этих реакций.
8. Напишите уравнения реакций димеризации и циклической тримеризации пропина.
9. С помощью каких реакций можно отличить ацетилен от этилена? Напишите уравнения этих реакций.

10. Напишите уравнения реакций получения ацетилена.
11. Для получения каких продуктов используется ацетилен?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

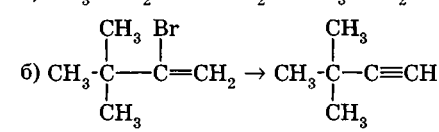
1. Назовите следующие углеводороды по международной номенклатуре:



Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.

2. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 4-метилпентин-2; б) 2,5-диметилгексин-3; в) 3,4-диметилпентин-1; г) 2,2,5-триметилгексин-3; д) 2,7-диметил-3-этилоктин-4; е) 3,3-диметилбутин-1. Укажите, какие из этих веществ изомерны между собой.
3. Напишите структурные формулы алкинов с молекулярной формулой C_6H_{10} и назовите их по международной номенклатуре.
4. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых УВ с молекулярной формулой C_7H_{12}, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по междунардной номенклатуре.
5. Напишите структурные формулы всех алкинов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексан.
6. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv CH$



в) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH \rightarrow$
$\rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$

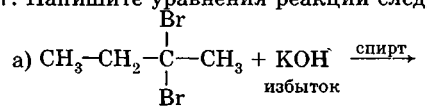
г) $CH_3-CH_2-C\equiv CH \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_3$

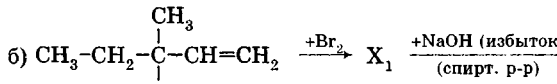
д) 1-бром-4-метилпентан $\rightarrow$ 4-метилпентин-2

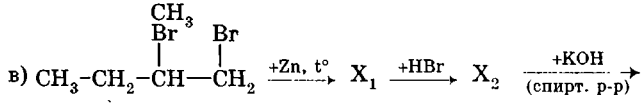
Назовите все вещества.

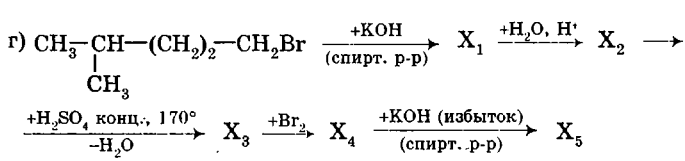
(Превращения в, г, д осуществляются в несколько стадий.)

7. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) 

б) 

в) 

г) 

Назовите все вещества.

8. Напишите уравнения всех возможных реакций получения бутина-2.
9. Напишите уравнение реакции получения 3-метилпентина-1 любым способом и напишите для него уравнения реакций: а) с водой (реакция Кучерова); б) с аммиачным раствором оксида серебра (I).
10. Напишите уравнение реакции получения 3-метилбутина-1 из соответствующего дигалогеналкана. Напишите для алкина уравнения реакций: а) с избытком бромоводорода HBr; б) с аммиачным раствором хлорида меди (I).
11. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить гексин-1 от гексина-2.
12. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить пентан от пентена-1 и пентина-1.
13. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса содержимого склянки увеличилась на 1,3 г, а при полном сгорании такого же количества смеси углеводородов выделилось 14 л оксида углерода (IV). Каков объем этана в исходной смеси газов (н.у.)?
14. Определите структурную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 88,9%. Известно, что углеводород взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра. Плотность паров углеводорода по воздуху составляет 1,862.
15. Сколько граммов брома может присоединить 5 л смеси этилена, ацетилена и метана с объемной долей этилена 44,8% и объемной долей метана 32,8%? Чему равна плотность данной смеси газов (н. у.)?

Тест № 16
по теме: «Предельные и непредельные углеводороды»

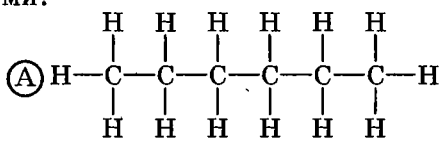
(Число правильных ответов — 15)

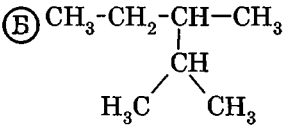
Вариант I

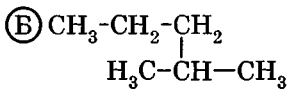
1. Какие из следующих веществ являются алкенами или циклоалканами?

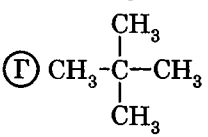
Ⓐ C_3H_8 Ⓑ C_3H_6 Ⓒ C_6H_{14} Ⓓ C_6H_{12} Ⓔ $C_{14}H_{26}$

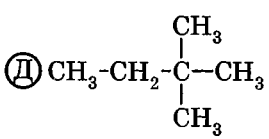
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

Ⓐ 

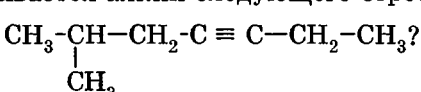
Ⓑ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

3. Как называется алкин следующего строения:

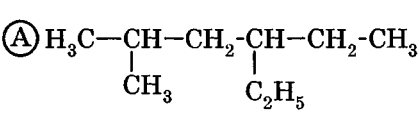


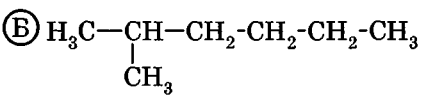
Ⓐ 6-метилгептин-3 Ⓑ 2-метилгептен-4

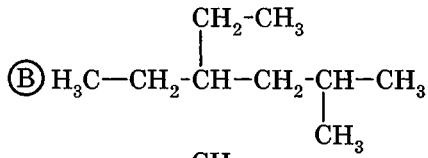
Ⓒ октин-4 Ⓓ 6-метилгептен-3

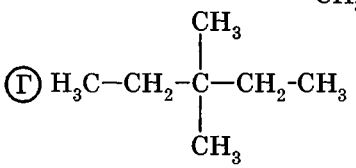
Ⓔ 2-метилгексин-3

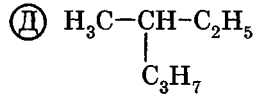
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулы 2-метил-4-этилгексана:

Ⓐ 

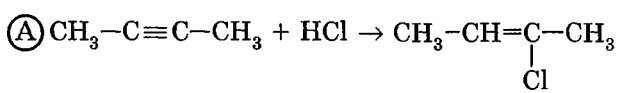
Ⓑ 

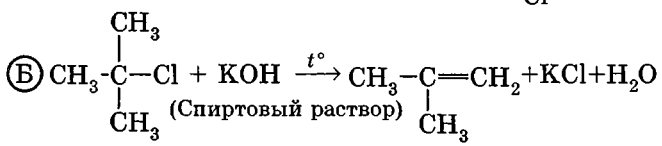
Ⓑ 

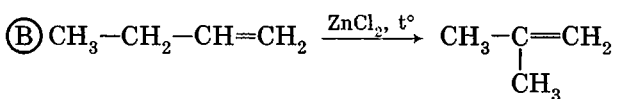
Ⓖ 

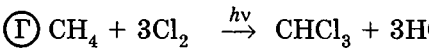
Ⓓ 

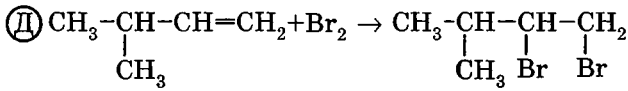
5. Укажите среди приведенных превращений реакции присоединения:

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓑ 

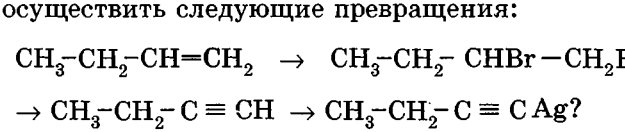
Ⓖ 

Ⓓ 

6. Укажите реагенты, с которыми взаимодействуют этиленовые углеводороды:

Ⓐ Na Ⓑ $KMnO_4$ Ⓑ NO_2 Ⓖ Cl_2 Ⓓ NH_4OH

7. Какие из перечисленных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:



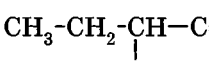
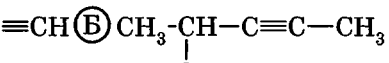
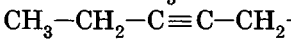
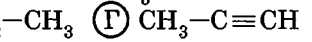
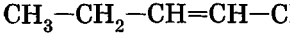
Ⓐ Ag Ⓑ Zn Ⓑ Br_2 Ⓖ KOH (изб., спирт. р-р), t° Ⓓ $Ag_2O + NH_4OH$

Вариант II

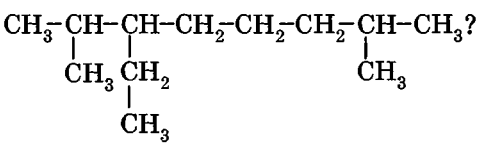
1. Какие из следующих веществ являются предельными углеводородами?

Ⓐ $C_{16}H_{34}$ Ⓑ C_4H_6 Ⓒ C_4H_{10}
Ⓓ C_6H_{14} Ⓔ $C_6H_5CH_3$

2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

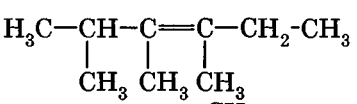
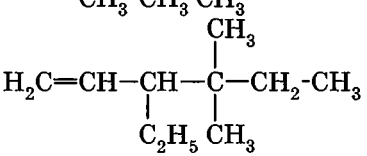
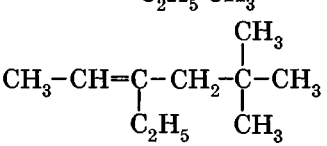
Ⓐ 
Ⓑ 
Ⓒ 
Ⓓ 
Ⓔ 

3. Как называется алкан следующего строения:



Ⓐ 2,7-диметил-3-этилоктан
Ⓑ 2,7-диметил-6-этилоктан
Ⓒ 3-метил-5-этилгептан
Ⓓ 2-метил-4,4-диэтилоктан
Ⓔ 2-метил-6-изопропилнонан

4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 4,5-диметил-4-этилгексена-2:

Ⓐ 
Ⓑ 
Ⓒ 

Г) $H_3C-CH=CH-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$

Д) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$

5. Укажите среди приведенных превращений примеры получения гомологов метана по реакции Вюрца:

А) $2CH_3Br + 2Na \xrightarrow{t^\circ} CH_3-CH_3 + 2NaBr$

Б) $HC\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} H_3C-CH_3$

В) $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t^\circ} CH_3-CH_2-CH_3$

Г) $CH_3-CH_2-Br + 2Na + CH_3-CH_2-Br \xrightarrow{t^\circ}$
$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2NaBr$

6. Какие из перечисленных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

$CH_3COONa \rightarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CHCl=CHCl$?

А) NaOH, t° Б) $\approx 1000^\circ C$ В) H_2O, t°

Г) Cl_2 Д) HCl

7. Какие из указанных реагентов используют, чтобы отличить алкан от алкина?

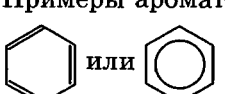
А) раствор $KMnO_4$ Б) конц. H_2SO_4

В) Br_2 (H_2O) Г) конц. HNO_3 Д) H_2O

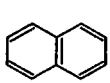
§ 9.8. Ароматические углеводороды

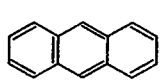
● **Ароматические УВ (арены) — это УВ, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец.**

Примеры ароматических УВ:



Бензол


Нафталин


Антрацен

Арены ряда бензола (моноциклические арены)

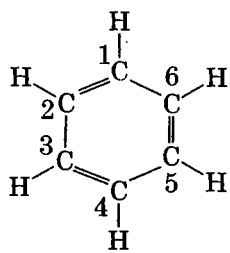
C_nH_{2n-6}, $n \geq 6$

Простейшим представителем ароматических УВ является бензол, его эмпирическая формула C_6H_6.

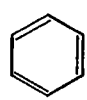
Электронное строение молекулы бензола

Общая формула моноциклических аренов C_nH_{2n-6} показывает, что они являются ненасыщенными соединениями.

В 1865 г. немецкий химик А. Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола с сопряженными связями (чередуются простые и двойные связи) — циклогексатриен-1,3,5:



или



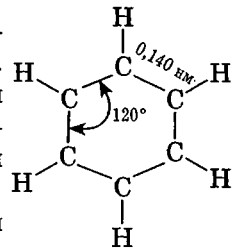
Такая структура молекулы бензола не объясняла многие свойства бензола:

1) для бензола характерны реакции замещения, а не реакции присоединения, свойственные ненасыщенным соединениям. Реакции присоединения возможны, но протекают труднее, чем для алкенов;

2) бензол не вступает в реакции, являющиеся качественными реакциями на непредельные УВ (с бромной водой и раствором $KMnO_4$).

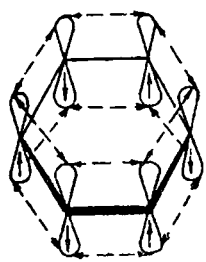
Проведенные позже электронографические исследования показали, что все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют одинаковую длину 0,140 нм (среднее значение между длиной простой связи C—C, равной 0,154 нм, и двойной связи C=C, равной 0,134 нм). Угол между связями у каждого атома углерода равен 120°. Молекула представляет собой правильный плоский шестиугольник.

Современная теория для объяснения строения молекулы C_6H_6 использует представление о гибридизации орбиталей атома углерода.



Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Каждый атом «С» образует три σ-связи (две с атомами углерода и одну с атомом водорода). Все σ-связи находятся в одной плоскости:

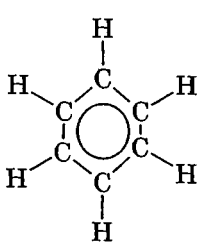
Каждый атом углерода имеет один *p*-электрон, который не участвует в гибридизации. Негибридизованные *p*-орбитали атомов углерода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости σ-связей. Каждое облако перекрывается с двумя соседними *p*-облаками, и в результате образуется единая сопряженная π-система (вспомните эффект сопряжения *p*-электронов в молекуле бутадиена-1,3, рассмотренный в теме «Диеновые углеводороды»):



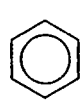
Сочетание шести σ-связей с единой π-системой называется ароматической связью.

Цикл из шести атомов углерода, связанных ароматической связью, называется **бензольным кольцом**, или **бензольным ядром**.

В соответствии с современными представлениями об электронном строении бензола молекулу C_6H_6 изображают следующим образом:



или



Физические свойства бензола

Бензол при обычных условиях — бесцветная жидкость; $t^\circ_{пл} = 5{,}5^\circ C$, $t^\circ_{кип} = 80^\circ C$; имеет характерный запах; не смешивается с водой, хороший растворитель, сильно токсичен.

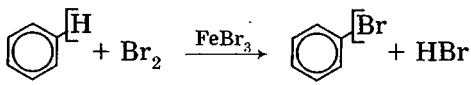
Химические свойства бензола

Ароматическая связь определяет химические свойства бензола и других ароматических УВ.

6π-электронная 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.

I. Реакции замещения

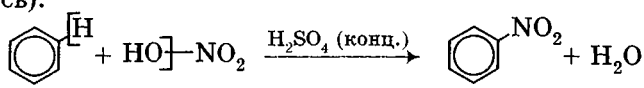
1. Галогенирование



Бромбензол

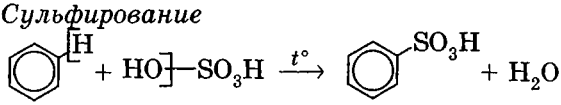
2. Нитрование

Реакцию осуществляют смесью концентрированных азотной HNO_3, и серной H_2SO_4 кислот (нитрующая смесь):



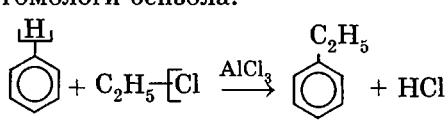
Нитробензол

3. Сульфирование



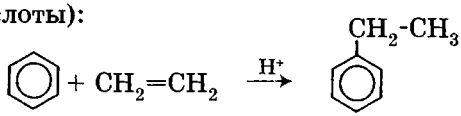
Бензолсульфокислота (сульфобензол)

4. Алкилирование (замещение атома «Н» на алкильную группу) — **реакции Фриделя—Крафтса,** образуются гомологи бензола:



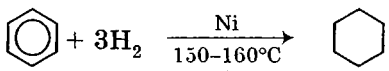
Этилбензол

Вместо галогеналканов можно использовать алкены (в присутствии катализатора — $AlCl_3$ или неорганической кислоты):



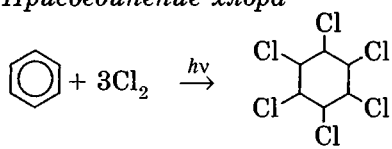
II. Реакции присоединения

1. Гидрирование



Циклогексан

2. Присоединение хлора



Гексахлорциклогексан
(гексахлоран)

Другие галогены в реакцию присоединения к бензолу не вступают.

III. Реакции окисления

1. Горение

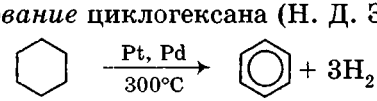
$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

2. Неполное окисление

Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей типа $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др. Реакция не происходит.

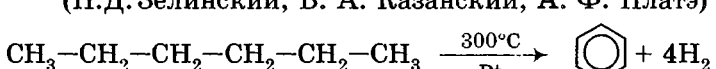
Получение бензола

1. В промышленности:
   1) переработка нефти и угля;
   2) *дегидрирование* циклогексана (Н. Д. Зелинский)

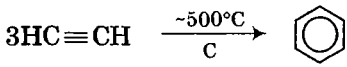


Циклогексан

   3) *дегидроциклизация* (ароматизация) гексана (Н.Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ)

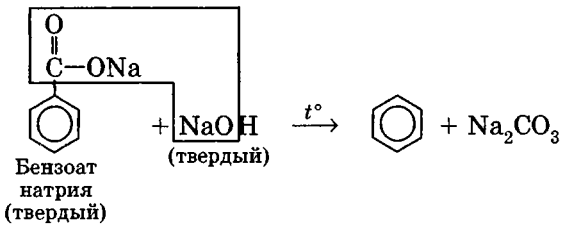


4) *тримеризация* ацетилена

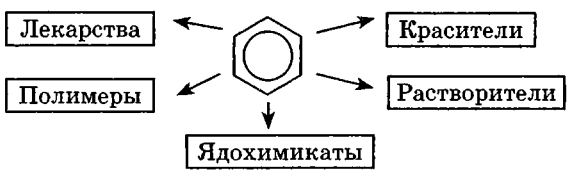


2. В лаборатории

Сплавление солей бензойной кислоты со щелочами:



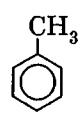
Применение бензола:



Изомерия и номенклатура гомологов бензола

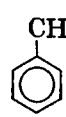
Любой гомолог бензола имеет **боковую цепь,** т. е. алкильные радикалы, связанные с бензольным ядром.

Первый гомолог бензола представляет собой бензольное ядро, связанное с метильным радикалом:



Метилбензол, или фенилметан (так как одновалентный радикал бензола $-C_6H_5$ называется **фенилом**), или толуол.

Толуол не имеет изомеров, поскольку все положения в бензольном ядре равноценны.

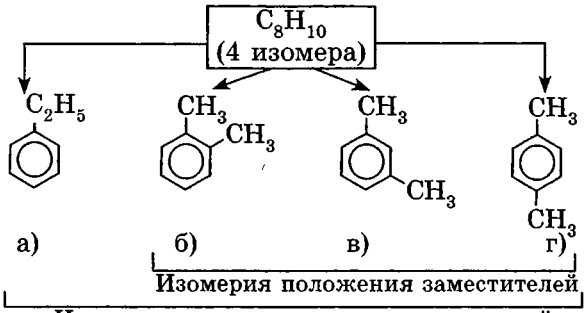
Одновалентный радикал толуола 

называется **бензилом.**

Для других гомологов бензола возможна изомерия боковой цепи, которая может быть двух видов:

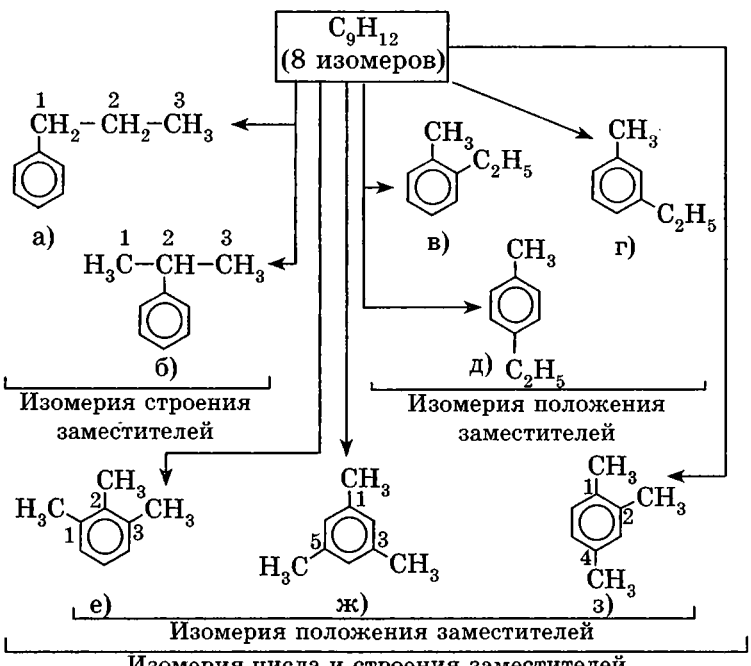
1) изомерия числа и строения заместителей;

2) изомерия взаимного положения заместителей.



а) Этилбензол (фенилэтан); б) 1,2-диметилбензол, орто-диметилбензол (о-ксилол); в) 1,3-диметилбензол, мета-диметилбензол (м-ксилол); г) 1,4-диметилбензол, пара-диметилбензол (п-ксилол)

Обратите внимание: диметилбензолы имеют общее название **ксилолы**.

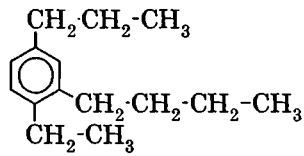


а) Пропилбензол (1-фенилпропан); б) изопропилбензол (2-фенилпропан); в) 1-метил-2-этилбензол, г) 1-метил-3-этилбензол; д) 1-метил-4-этилбензол, е) 1,2,3-триметилбензол; ж) 1,3,5-триметилбензол; з) 1,2,4-триметилбензол

При составлении названий гомологов бензола обычно любой из них рассматривают как производное бензола.

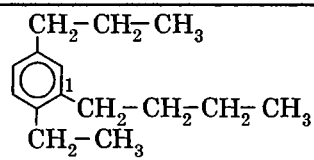
Правила составления названий аренов по международной номенклатуре

Перечисляют заместители в алфавитном порядке.



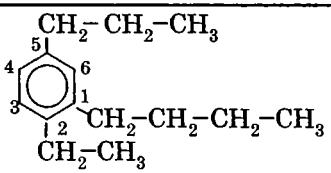
Бутил-пропил-этил...

Атом углерода бензольного ядра, с которым связан первый из перечисляемых заместителей, обозначается номером 1.



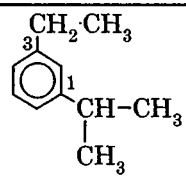
1-Бутил-...

Остальные атомы углерода в бензольном ядре нумеруются так, чтобы сумма номеров заместителей была наименьшей.



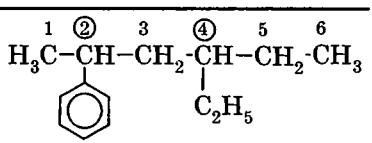
1-Бутил-5-пропил-2-этилбензол

В случае двух заместителей положение 1,2 можно обозначать *орто-* (*о-*), 1,3 — *мета-* (*м-*), 1,4 — *пара-* (*п-*). Разные заместители перечисляют в алфавитном порядке.



1-Изопропил-3-этилбензол
(мета-изопропилэтилбензол)

В случае ароматических УВ, имеющих сложную боковую цепь, их рассматривают как производные алифатических УВ, содержащих радикал фенил C_6H_5—.



2-Фенил-4-этилгексан

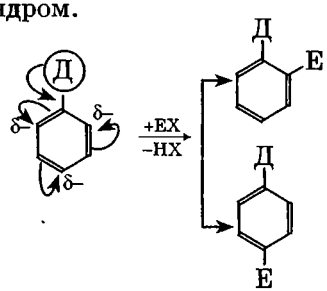
Направляющее (ориентирующее) действие заместителей в бензольном кольце

Электронная плотность в кольце бензола распределена равномерно, заместитель нарушает эту равномерность. Положение, в которое вступает второй заместитель в реакциях замещения, зависит от характера первого заместителя (см. § 9.2, табл. 47).

Заместители-ориентанты

Заместители I рода (электронодоноры — Д) подают электроны на бензольное кольцо и увеличивают электронную плотность в *орто-* и *пара*-положениях. Направляют второй заместитель (Е) в *орто-* и *пара*-положения бензольного кольца.

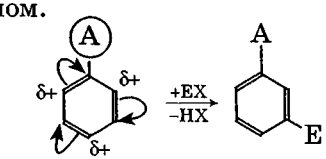
Облегчают реакции замещения атомов водорода, связанных с бензольным ядром.

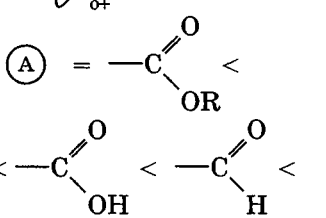


Д = −Hal < $-CH_3$ < $-CH_2R$ < $-CR_3$ < −OR < −OH < $-NH_2$ < −NHR < $-NR_2$

Заместители II рода (электроноакцепторы — А) оттягивают электроны от бензольного кольца. Направляют второй заместитель (Е) в *мета*-положения.

Затрудняют реакции замещения по сравнению с незамещенным бензолом.





$< -SO_3H < -C\equiv N <$
$< -NO_2$

Познакомившись с направляющим действием заместителей в бензольном кольце, можно перейти к изучению свойств гомологов бензола, которые мы рассмотрим на примере толуола.

Физические свойства толуола

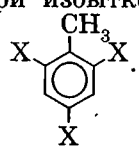
Толуол — бесцветная жидкость с характерным запахом, не растворимая в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Толуол менее токсичен, чем бензол.

Химические свойства толуола

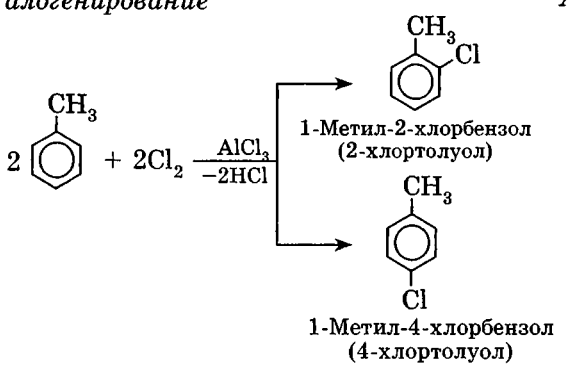
I. Реакции замещения

1. Реакции с участием бензольного кольца

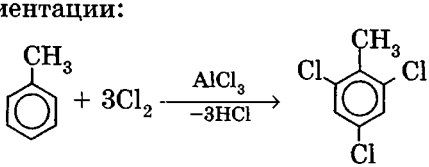
Метилбензол вступает во все реакции замещения, в которых участвует бензол, и проявляет при этом более высокую реакционную способность, реакции протекают с большей скоростью.

Метильный радикал, содержащийся в молекуле толуола, является заместителем I рода, поэтому в результате реакций замещения в бензольном ядре получаются *орто-* и *пара*-производные толуола или при избытке реагента — трипроизводные общей формулы  .

а) Галогенирование

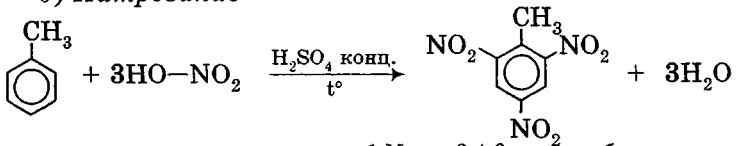


При избытке галогена можно получить ди- и тризамещенные производные в соответствии с правилами ориентации:



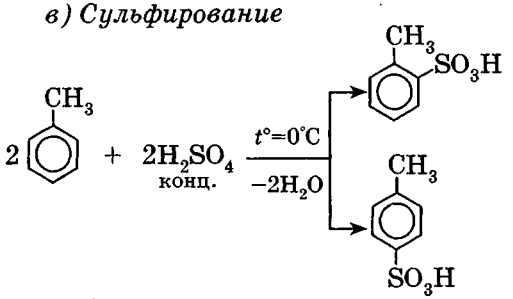
1-Метил-2,4,6-трихлорбензол (2,4,6-трихлортолуол)

б) Нитрование



1-Метил-2,4,6-тринитробензол
(2,4,6-тринитротолуол, ТНТ,
тротил — взрывчатое вещество)

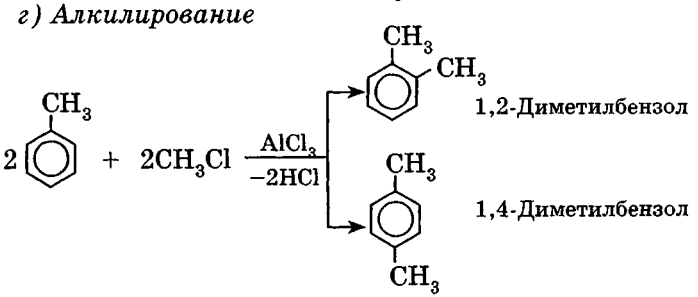
в) Сульфирование



2-Метилбензол-
сульфокислота
(*о*-толуолсульфо-
кислота)

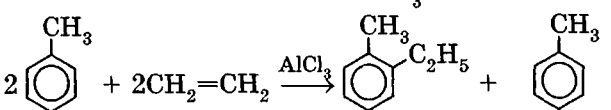
4-Метилбензол-
сульфокислота
(*п*-толуолсульфо-
кислота)

г) Алкилирование



1,2-Диметилбензол

1,4-Диметилбензол

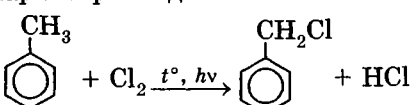


1-Метил-
2-этилбензол

1-Метил-
4-этилбензол

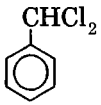
2. Реакции с участием боковой цепи

Метильная группа в метилбензоле может вступать в реакции, характерные для алканов:

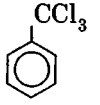


Хлорметилбензол
(бензилхлорид)

При дальнейшем хлорировании можно получить дихлорметилбензол и трихлорметилбензол:



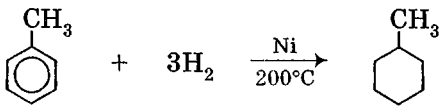
Дихлорметилбензол



Трихлорметилбензол

II. Реакции присоединения

Гидрирование



Метилциклогексан

III. Реакции окисления

1. Горение

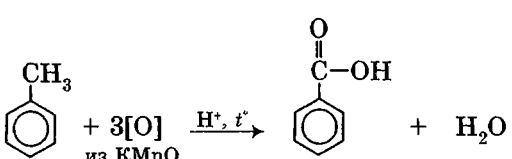
$$C_6H_5CH_3 + 9O_2 \xrightarrow{t^\circ} 7CO_2 + 4H_2O$$

2. Неполное окисление

В отличие от бензола его гомологи окисляются некоторыми окислителями; при этом окислению подвергается боковая цепь, в случае толуола — метильная группа. Мягкие окислители типа MnO_2 окисляют ее до альдегидной группы, более сильные окислители ($KMnO_4$) вызывают дальнейшее окисление до кислоты:

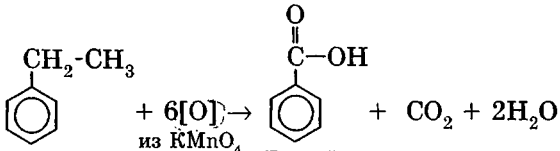


Бензальдегид



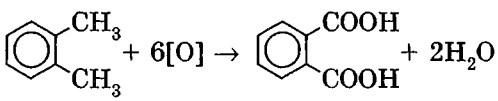
Бензойная кислота

Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется сильным окислителем типа $KMnO_4$ в бензойную кислоту, т. е. происходит разрыв боковой цепи с окислением отщепившейся части ее до CO_2; например:



Этилбензол — Бензойная кислота

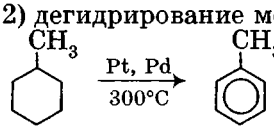
При наличии нескольких боковых цепей каждая из них окисляется до карбоксильной группы и в результате образуются многоосновные кислоты, например:



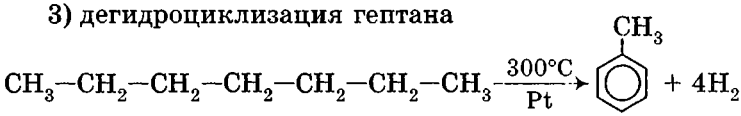
о-Фталевая кислота

Получение толуола

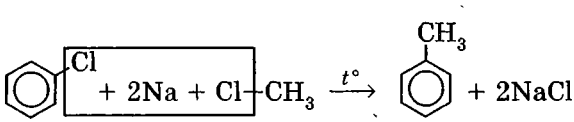
1. В промышленности:
   1) переработка нефти и угля;
   2) дегидрирование метилциклогексана



   3) дегидроциклизация гептана



2. В лаборатории:
   1) алкилирование по Фриделю—Крафтсу;
   2) **реакция Вюрца—Фиттига** (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана):

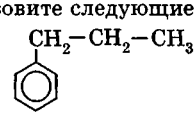


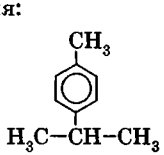
Вопросы для контроля

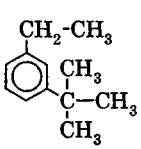
1. Что такое ароматические УВ?
2. Какой углеводород является простейшим представителем ароматических углеводородов?
3. Какую структурную формулу бензола предложил Кекуле? Что не могла объяснить эта формула?
4. Каковы современные представления об электронном строении молекулы бензола?
5. Что называется ароматической связью?
6. Что называется бензольным кольцом (ядром)?
7. Какие виды изомерии возможны для аренов?
8. Как составляют название арена по международной номенклатуре?
9. Какие типы реакций: а) возможны для аренов; б) характерны для аренов?
10. Приведите примеры реакций замещения с участием бензола и толуола. Объясните причины различной реакционной способности бензола и толуола в реакциях такого типа.
11. Укажите, какие реагенты используются при: а) нитровании; б) сульфировании; в) алкилировании аренов.
12. Какие заместители являются орто- и пара-ориентантами? Приведите примеры.
13. Какие заместители являются мета-ориентантами? Приведите примеры.
14. Приведите примеры реакций присоединения с участием бензола и толуола.
15. Назовите реакции толуола: а) типичные и для бензола; б) в которые бензол не вступает.
16. Какие два реагента реагируют и с этиленом, и с бензолом? Назовите продукты реакций.
17. Объясните, почему $KMnO_4$ реагирует с толуолом, но не реагирует с бензолом.
18. Какие способы получения бензола и толуола вы знаете?

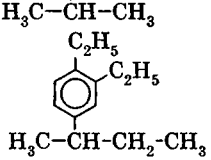
Задачи и упражнения для самостоятельной работы

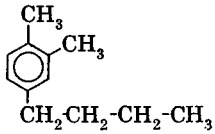
1. Назовите следующие соединения:

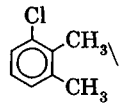
а) 

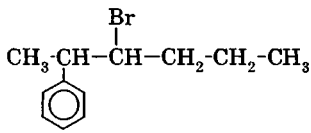
б) 

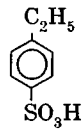
в) 

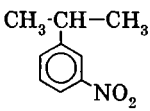
г) 

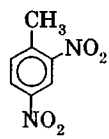
д) 

е) 

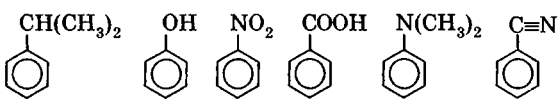
ж) 

з) 

и) 

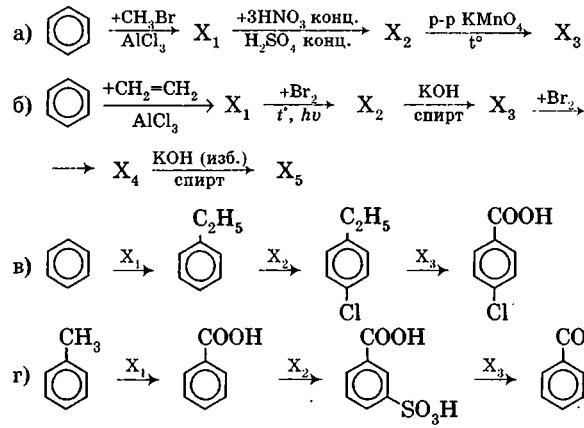
к) 

2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изопропилбензол; б) 1,2,3-триметилбензол; в) 1-бутил-3-этилбензол; г) 4-пропил-2-этилтолуол; д) о-бромтолуол; е) 1-хлор-2-этилбензол; ж) *п*-хлорбензолсульфокислота; з) 4-нитро-3-хлортолуол.
3. Покажите смещение электронной плотности в следующих молекулах и знак зарядов на атомах углерода в *о*- и *п*-положениях бензольного кольца:

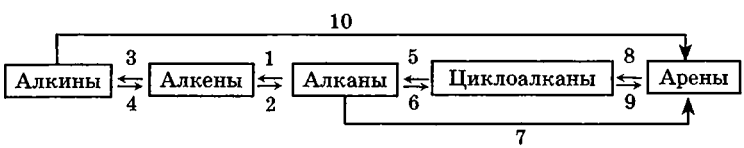


4. Какие УВ образуются при алкилировании толуола пропиленом в присутствии $AlCl_3$? Напишите уравнение реакции.
5. Напишите уравнения реакций получения этилбензола с помощью реакции Фриделя—Крафтса и окисления этилбензола подкисленным раствором $KMnO_4$.
6. Напишите уравнения реакций окисления толуола и о-ксилола подкисленным раствором $KMnO_4$.
7. Напишите структурные формулы углеводородов состава C_7H_8, C_8H_{10}, которые при окислении образуют бензойную кислоту.
8. Предложите способ получения этилбензола из ацетилена, используя его в качестве единственного органического вещества.
9. Какие углеводороды образуются при каталитической ароматизации 2-метилгексана, н-гептана, н-октана? Напишите уравнения реакций

10. Напишите уравнения реакций получения бензола из следующих исходных веществ: а) ацетилена; б) циклогексена; в) бензойной кислоты.
11. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



12. Напишите уравнения реакции алкена, алкана, алкина и ароматического УВ, содержащих 6 атомов углерода, со следующими веществами: а) с Br_2; б) с раствором $KMnO_4$. Укажите сходство и различия в реакциях этих соединений.
13. Напишите уравнения реакций, которые являются примерами десяти превращений, показанных на схеме:



14. Сколько перманганата калия потребуется для получения газа, необходимого для превращения 19,5 г бензола в гексахлоран? Составьте уравнения протекающих реакций.
15. 26,22 г смеси бензола и толуола подвергли бромированию при освещении без катализатора. Выделившийся при этом бромоводород поглотили водой. Для нейтрализации образовавшегося раствора бромоводорода потребовалось 168 г 10%-ного раствора гидрокарбоната натрия. Определите состав исходной смеси соединений и строение полученного бромпроизводного, если известно, что оно содержит 46,8% брома в молекуле.

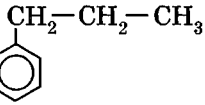
Тест № 17
по теме: «Ароматические углеводороды»
(Число правильных ответов — 11)

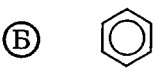
Вариант I

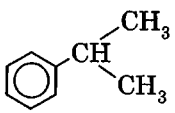
1. Какую общую формулу имеют ароматические углеводороды ряда бензола?

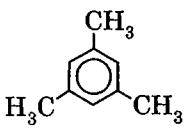
Ⓐ C_nH_{2n+2} Ⓑ C_nH_{2n} Ⓒ C_nH_{2n-2}
Ⓓ C_nH_{2n-6} Ⓔ $C_nH_{2n+1}COOH$

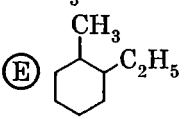
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

Ⓐ 

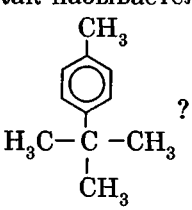
Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

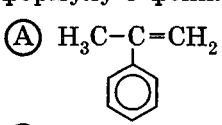
Ⓔ 

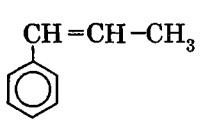
3. Как называется арен следующего строения:

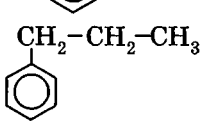


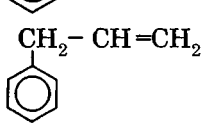
Ⓐ 1-метил-4-пропилбензол
Ⓑ *n-трет*-бутилметилбензол
Ⓒ 1-метил-4-*трет*-бутилбензол
Ⓓ бутилбензол
Ⓔ о-изобутилметилбензол

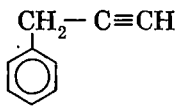
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 3-фенилпропена-1:

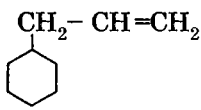
Ⓐ 

Ⓑ 

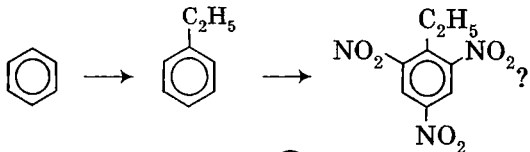
Ⓒ 

Ⓓ 

Д 

Е 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

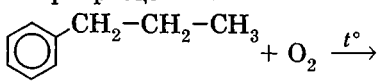


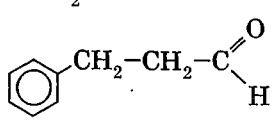
А C_2H_6, t° кат. Б C_2H_5Cl, $AlCl_3$

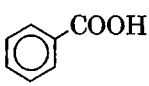
В HNO_3 (разб.), t° Г C_2H_5OH

Д HNO_3 + конц. H_2SO_4, t°

6. Укажите вещества, которые образуются в результате следующего превращения:

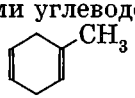
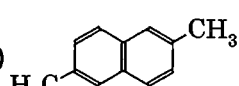


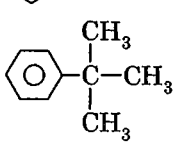
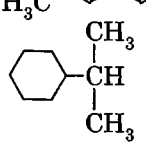
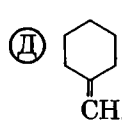
А CO_2 Б 

В  Г H_2O Д H_2

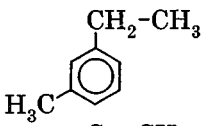
Вариант II

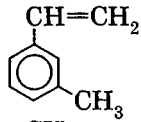
1. Какие из следующих веществ являются ароматическими углеводородами?

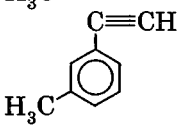
А  Б 

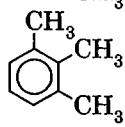
В  Г  Д 

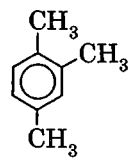
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

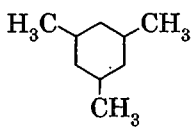
Ⓐ 

Ⓑ 

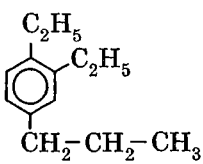
Ⓒ 

Ⓖ 

Ⓓ 

Ⓔ 

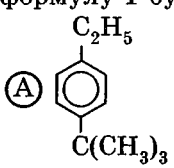
3. Как называется арен следующего строения:

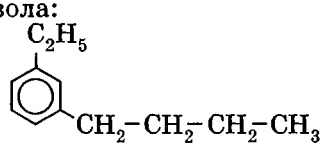


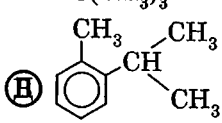
?

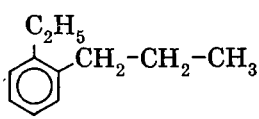
Ⓐ 1-пропил-3,4-диэтилбензол
Ⓑ 1,6-диэтил-4-пропилбензол
Ⓒ 1,2-диэтил-4-изопропилбензол
Ⓖ 2-этил-4-пропилтолуол
Ⓓ 1-метил-3-пропилбензол

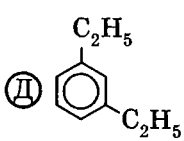
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 1-бутил-3-этилбензола:

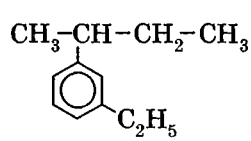
Ⓐ 

Ⓑ 

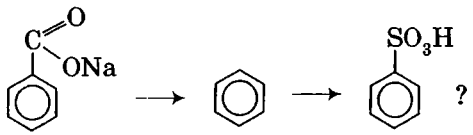
Ⓒ 

Ⓖ 

Ⓓ 

Ⓔ 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

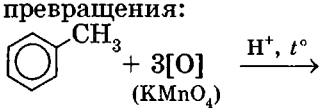


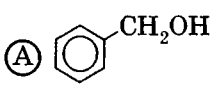
Ⓐ NaOH, t° Ⓑ HCl

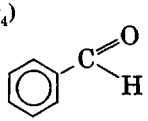
Ⓒ конц. H_2SO_4 t° Ⓖ H_2SO_3, t°

Ⓓ NH_4HSO_3

6. Укажите вещества, которые образуются в результате следующего превращения:

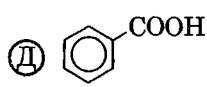






Ⓑ

Ⓒ CO_2 Ⓖ H_2O



Ⓓ

§ 9.9. Природные источники углеводородов и их переработка

Основные источники УВ:

— природный и попутный нефтяной газы;

— нефть;

— уголь.

Природный и попутный нефтяной газы

Природный и попутный нефтяной газы различаются по своему нахождению в природе, составу и применению.

Попутный нефтяной газ встречается в месторождениях вместе с нефтью (над нефтью или растворен в ней).

Основной частью природного газа является *метан*, в среднем его содержится по объему 80—98%. В попутном нефтяном газе содержится значительно меньше метана (30—50%), но больше его ближайших гомологов: этана, пропана, бутана, пентана (до 20% каждого) и других предельных углеводородов.

Природный и попутный нефтяной газы представляют собой дешевое топливо и ценное химическое сырье. Возможность использования попутного нефтяного газа даже шире, так как наряду с метаном в нем содержатся значительные количества других УВ. Из них получают непредельные углеводороды, из которых в свою очередь производят пластмассы, каучуки, резины, органические кислоты, спирты и т. д.

Нефть и нефтепродукты

● **Нефть — маслянистая жидкость с характерным запахом, от светло-бурого до черного цвета; представляет собой смесь различных углеводородов (≈ 150) с примесями других веществ.**

Виды нефти

По преобладающему содержанию углеводородов	1. Метановая (алканы) 2. Нафтеновая (циклоалканы) 3. Ароматическая (бензол и его гомологи) 4. Смешанная (смесь алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов)
По плотности	1. Легкая ($\rho < 0{,}9$ г/см^3) 2. Тяжелая

Переработка нефти

Первичная переработка (физические процессы)	Очистка	Обезвоживание, обессоливание, отгонка летучих углеводородов (преимущественно метана)
	Перегонка	Термическое разделение нефти на фракции, основанное на разности $t^\circ_{кип}$ углеводородов, имеющих разную молекулярную массу
Вторичная переработка (химические процессы)	Крекинг	Расщепление углеводородов с длинной цепью и образование углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекулах
	Риформинг	Изменение структуры молекул УВ путем: изомеризации, алкилирования, циклизации (ароматизации)

Перегонка нефти (ректификация)

Первые в мире промышленные установки для перегонки нефти были построены в России еще в XVIII веке.

Фракционную перегонку нефти проводят при атмосферном давлении и постепенном повышении температуры до 500°С. Число отбираемых фракций зависит от состава нефти и их применения (табл. 48).

Кроме использования в качестве топлива, все эти фракции служат сырьем для нефтехимической промышленности, из них получают пластмассы, краски, растворители, резину, моющие и лекарственные средства и т. д.

При перегонке нефти наиболее ценная бензиновая фракция составляет от 5 до 20%.

Таблица 48

Важнейшие продукты перегонки нефти

Фракция		$t^{\circ}_{кип}$ °С	Число атомов углерода в молекулах УВ	Применение
Бензин		40—200	5—11	Горючее для автомобилей
Лигроин (тяжелый бензин)		150—200	8—14	Горючее для тракторов
Керосин		180—300	12—18	Горючее для реактивных двигателей
Газойль		270—350	14—25	Дизельное горючее
Смазочные масла	мазут	Труднолетучие вещества	20—34	Смазка
Парафин	мазут	То же	25—40	Изоляционный материал, используется в медицине и пищевой промышленности
Гудрон (асфальт)	мазут	Остаток	>30	Покрытие дорог, кровли зданий

Крекинг нефтепродуктов

При температуре более 400°С начинается распад углеводородов. Некоторые тяжелые фракции прямой перегонки и мазут подвергаются частичному разложению. Это позволяет получить дополнительное количество углеводородов с короткой цепью (жидкое топливо). Выход бензина из нефти за счет крекинга увеличивается до 70%. Например:

$$\underset{\text{Гексадекан}}{C_{16}H_{34}} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Октан}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{Октен}}{C_8H_{16}}$$

$$\underset{\text{Октан}}{C_8H_{18}} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{Бутен}}{C_4H_8}$$

$$\underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Этан}}{C_2H_6} + \underset{\text{Этен}}{C_2H_4}$$

Обычно расщепление крупных молекул происходит примерно в центре углеродной цепи.

Детонационная устойчивость — способность горючего выдерживать сильное сжатие в двигателе (без преждевременного сгорания).

Неустойчивы к детонации алканы нормального строения.

Устойчивы к детонации разветвленные предельные УВ, непредельные и ароматические УВ.

Крекинг	
Термический	**Каталитический**
t° = 470—550°С	t° = 450—500°С, катализатор (алюмосиликаты)
Процесс протекает медленно	Процесс протекает быстро
Образуется много непредельных УВ	Образуется значительно меньше непредельных УВ
Полученный бензин 1) устойчив к детонации; 2) неустойчив при хранении (непредельные УВ легко окисляются)	Полученный бензин 1) устойчив к детонации; 2) более устойчив при хранении (так как мало непредельных УВ)

Риформинг

В отличие от процессов крекинга, которые заключаются в расщеплении более крупных молекул на менее крупные, процессы риформинга приводят к изменению структуры молекул или к их объединению в более крупные.

Путем риформинга получают:

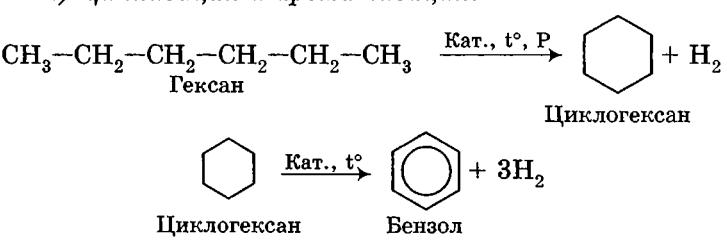
— ароматические УВ,

— УВ разветвленного строения.

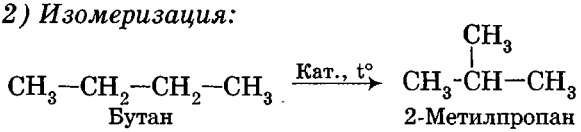
Таким образом, низкокачественные бензиновые фракции превращаются в высококачественные, т. е. увеличивается детонационная устойчивость горючего. Кроме того, риформинг используется с целью получения сырья для нефтехимической промышленности.

Например:

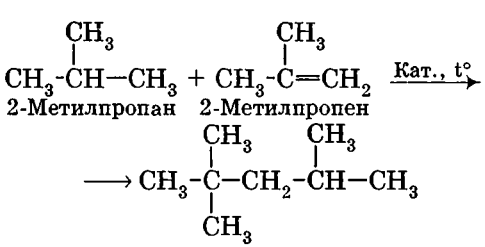
1) Циклизация и ароматизация:



2) Изомеризация:



3) Алкилирование:



Коксохимическое производство

Уголь — твердое горючее полезное ископаемое органического происхождения. Состав угля:

1) свободный углерод — до 100%;
2) циклические органические соединения, содержащие C, H, O, N, S;
3) неорганические вещества (зола);
4) вода.

Коксование — нагревание каменного угля ($t° \approx 1000°$) без доступа воздуха.

Основные продукты, образующиеся в результате коксования каменного угля	Применение
1. Кокс (C — 96—98%, примеси (зола) — 2—4%)	Металлургия (используется в доменных печах)
2. Каменноугольная смола	Получают ароматические соединения (фенол, нафталин и др.)
3. Аммиачная вода (аммиак, соли аммония)	Азотные удобрения
4. Коксовый газ (H_2 — 60%; CH_4 — 25%; CO — 5%; N_2 — 4%; CO_2 — 2%; C_2H_4 — 2%; прочие газы — 2%)	Топливо, химическое сырье

Вопросы для контроля

1. Какие основные природные источники углеводородов вам известны?
2. Чем отличается попутный нефтяной газ от природного газа?
3. Что такое нефть?
4. Какие виды переработки нефти вам известны?
5. Что такое перегонка нефти?
6. Что такое крекинг нефти? Чем отличается процесс крекинга нефти от процесса ее перегонки?
7. Чем отличается термический крекинг от каталитического?
8. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.
9. Что такое риформинг нефти? С какой целью он осуществляется?
10. Что такое детонационная устойчивость горючего?

11. Что такое коксование угля?
12. Какие основные продукты получают при кокосовании каменного угля и где их используют?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Как практически можно отличить крекинг-бензин от бензина прямой перегонки?
2. Какие органические вещества можно получить из коксового газа? Напишите уравнения реакций.
3. Какие вещества образуются при крекинге гептана? Напишите уравнения возможных реакций.
4. Оксид углерода (IV), полученный при сжигании 100 г угля, пропустили через раствор гидроксида бария. Какая масса осадка образовалась, если массовая доля углерода в угле составляет 92%?
5. Из природного газа объемом 300 л (н. у.) получили ацетилен. Объемная доля метана в газе 96%. Определите объем образовавшегося ацетилена, если его выход 65%.
6. Какой объем воздуха (н. у.) необходим для сжигания 1 $м^3$ природного газа, содержащего 90% CH_4, 5% C_2H_6, 2% C_3H_8, 1% N_2, 2% CO_2 (состав дан в объемных долях). Объемная доля кислорода в воздухе равна 21%.
7. Метилциклопентан при риформинге подвергается изомеризации (пятичленный цикл в шестичленный) и дегидрированию. Конечный продукт — бензол. Составьте уравнения реакций.
8. Назовите несколько мономеров, получающихся при крекинге нефтепродуктов и используемых для получения пластмасс.

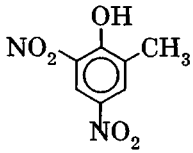
§ 9.10. Понятие о ядохимикатах

Ядохимикаты (пестициды) — это химические средства борьбы с микроорганизмами, животными и растительными организмами, вредоносными или нежелательными с точки зрения экономики иди здравоохранения.

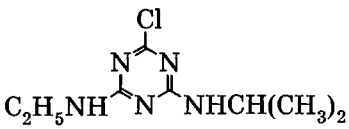
Важнейшими видами пестицидов являются:

1. **Гербициды** — препараты для борьбы с сорняками. Это феноксикислоты, производные бензойной кислоты, динитроанилины, динитрофенолы, галогенфенолы, многие гетероциклические соединения.

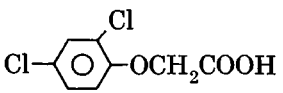
Первым синтетическим органическим гербицидом, впервые использованным в начале 30-х гг., является 2-метил-4,6-динитрофенол:



К другим широко применяемым гербицидам относятся:

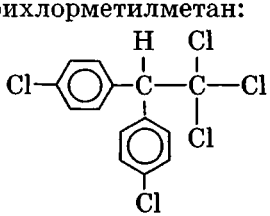


Атразин (2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин)



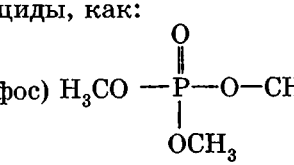
2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота

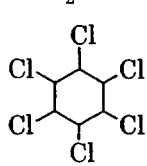
2. **Инсектициды** — вещества, уничтожащие вредных насекомых. К числу инсектицидов относятся хлорорганические, фосфорорганические вещества, препараты, содержащие мышьяк, препараты серы и др. Одним из наиболее известных инсектицидов является ДДТ — дихлордифенилтрихлорметилметан:



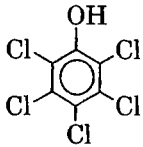
В ряде стран применение ДДТ прекращено (в СССР — с 1970 г.), так как он стабилен, накапливается в окружающей среде, жировых тканях животных и молоке.

Широко применяются и в сельском хозяйстве и в быту такие инсектициды, как:

ДДВФ (дихлофос) 

гексахлоран (гексахлорциклогексан) 

3. **Фунгициды** — вещества для борьбы с грибковыми болезнями растений. В качестве фунгицидов используют различные антибиотики, сульфаниламидные препараты. Одним из наиболее простых по химической структуре фунгицидов является пентахлорфенол:



Большинство пестицидов обладает отравляющими свойствами не только в отношении вредителей и возбудителей болезней. При неумелом обращении они могут вызвать отравление людей, домашних и диких животных или гибель культурных посевов и насаждений. Поэтому пользоваться пестицидами необходимо очень осторожно, строго соблюдая инструкции по их применению.

С целью минимизации вредного воздействия пестицидов на окружающую среду следует:

1. Применять вещества с более высокой биологической активностью и соответственно вносить их в меньшем количестве на единицу площади.
2. Применять вещества, которые не сохраняются в почве, а разлагаются на безвредные соединения.
3. Применять прогрессивные методы нанесения пестицидов на растения, включая электростатические методы, когда капли (туман) будут осаждаться только на растения, но не на почву.

Раздел 10

Кислородсодержащие органические соединения

В этом разделе изучаются номенклатура, строение и свойства наиболее важных кислородсодержащих органических соединений. Простейшими представителями этих веществ являются спирты, поэтому они открывают настоящий раздел. Далее в нем последовательно рассматриваются фенолы, содержащие такую же функциональную группу, как и спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, в частности, жиры-триглицериды, углеводы.

Все эти вещества играют большую роль в биологических процессах, а жиры и углеводы, как известно, являются важнейшими компонентами пищи и входят в состав клеток животных и растительных организмов.

§ 10.1. Спирты (алкоголи)

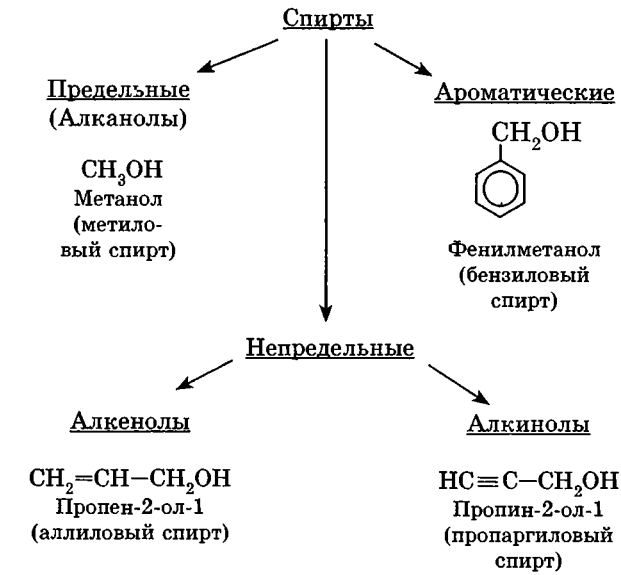
● **Спирты (алкоголи) — это производные углеводородов, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных групп —ОН у насыщенных атомов углерода.**

Структура, содержащая ОН-группу у ненасыщенного атома углерода $=\overset{|}{C}-OH$, является неустойчивой.

При наличии двух и более ОН-групп они должны находиться у разных атомов углерода: $-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$, так как структура типа $HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ является также неустойчивой.

Общая формула спиртов: $\mathbf{R(OH)_m}$, $\boldsymbol{m \geqslant 1}$,
где R — УВ радикал; m — число функциональных гидроксильных групп —OH, которое определяет **атомность спирта.**

Классификация спиртов по строению УВ радикала:



Классификация спиртов по атомности



ПРЕДЕЛЬНЫЕ ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ (АЛКАНОЛЫ)

$C_nH_{2n+1}OH$, $n \geq 1$

Гомологический ряд

Формула спирта	Название спирта	
	Заместительная номенклатура	Радикально-функциональная номенклатура
CH_3OH	Метанол	Метиловый спирт
C_2H_5OH	Этанол	Этиловый спирт
C_3H_7OH	Пропанол	Пропиловый спирт
C_4H_9OH	Бутанол	Бутиловый спирт
$C_5H_{11}OH$	Пентанол	Амиловый спирт
$C_6H_{13}OH$	Гексанол	Гексиловый спирт
$C_7H_{15}OH$	Гептанол	Гептиловый спирт
$C_8H_{17}OH$	Октанол	Октиловый спирт
$C_9H_{19}OH$	Нонанол	Нониловый спирт
$C_{10}H_{21}OH$	Деканол	Децилловый спирт

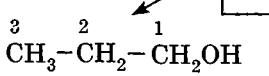
Изомерия и номенклатура

Первые два члена гомологического ряда — CH_3OH и C_2H_5OH — не имеют изомеров, относящихся к классу спиртов. Для остальных алканолов возможны 2 типа изомерии (в пределах своего класса):

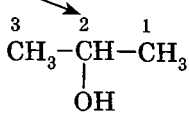
— изомерия цепи (углеродного скелета);

— изомерия положения функциональной группы

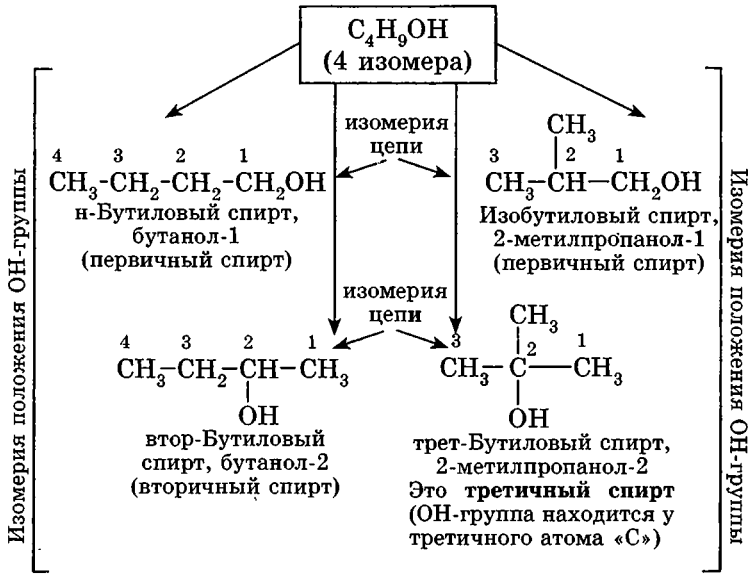
C_3H_7OH (2 изомера)



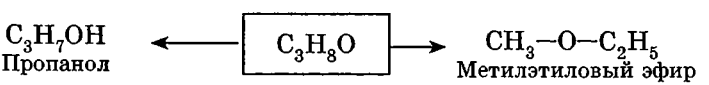
Нормальный пропиловый спирт (н-пропанол), пропанол-1
Это **первичный спирт** (ОН-группа находится у первичного атома «С»)



Изопропиловый спирт, пропанол-2
Это **вторичный спирт** (ОН-группа находится у вторичного атома «С»)

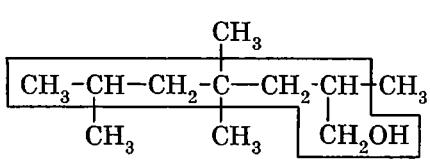


Спирты изомерны другому классу соединений — простым эфирам (R-O-R′); например:

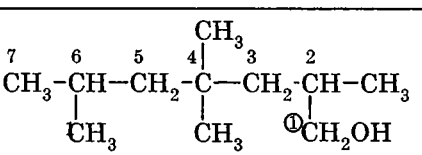


Правила составления названий алканолов с разветвленной цепью по международной номенклатуре

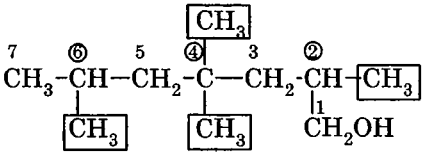
Найти в молекуле самую длинную прямую углеродную цепь, связанную с гидроксильной группой



Пронумеровать атомы «С» в этой цепи так, чтобы атом «С», связанный с группой —ОН, имел наименьший номер

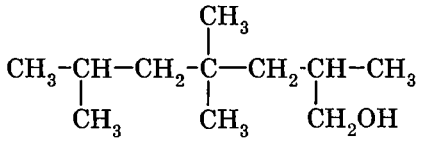


Назвать алкан, соответствующий самой длинной цепи, указав положение всех заместителей



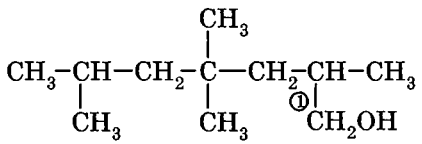
2,4,4,6-Тетраметилгептан...

Обозначить гидроксильную группу суффиксом *-ол*



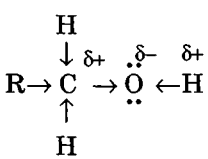
2,4,4,6-Тетраметилгептанол...

Цифрой указать положение группы -OH



2,4,4,6-Тетраметилгептанол-1

Электронное строение



Атомы углерода в алканолах находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Молекулы алканолов представляют собой диполи. Они содержат полярные связи C—H, C—O, O—H. Дипольные моменты связей C → O и O ← H направлены в сторону атома кислорода, поэтому атом «O» имеет частичный отрицательный заряд δ^-, а атомы «C» и «H» — частичные положительные заряды δ^+. Полярность связи O—H больше полярности связи C—O вследствие большей разности электроотрицательностей кислорода и водорода. Однако полярность и этой связи недостаточна для диссоциации ее с образованием ионов H^+. Поэтому **спирты являются неэлектролитами.**

Физические свойства

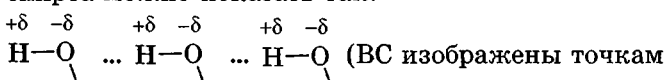
Полярность связи О—Н и наличие неподеленных пар электронов на атоме кислорода определяют физические свойства спиртов.

Температуры кипения спиртов больше температур кипения соответствующих алканов с тем же числом атомов углерода. Это объясняется ассоциацией молекул спиртов вследствие образования межмолекулярных водородных связей.

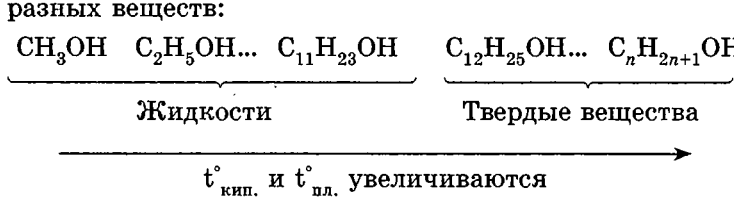
● **Водородная связь — это особый вид связи, которая осуществляется при участии атома водорода гидроксильной или аминогруппы одной молекулы и атома с большой электроотрицательностью (O, N, F, Cl) другой молекулы.**

Прочность водородной связи (ВС) значительно меньше прочности ковалентной связи (КС): энергия (Е) образования ВС обычно не превышает 5—7 ккал/моль, средняя Е образования КС колеблется в пределах 80—110 ккал/моль.

Образование межмолекулярных ВС между молекулами спирта можно показать так:



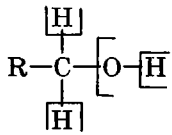
Поэтому в гомологическом ряду спиртов нет газообразных веществ:



Все алканолы легче воды, бесцветны, жидкие имеют резкий запах, твердые запаха не имеют. Метанол, этанол и пропанол неограниченно растворяются в воде, с увеличением числа углеродных атомов растворимость алканолов в воде уменьшается, высшие спирты не растворяются в воде.

Химические свойства

Химические свойства алканолов определяются особенностями их электронного строения: наличием в их молекулах полярных связей O—H, C—O, C—H. Для алканолов характерны реакции, которые идут с расщеплением этих связей: реакции замещения, отщепления, окисления.



I. Реакции замещения

1. Замещение атома водорода гидроксильной группы вследствие разрыва связи O—H.

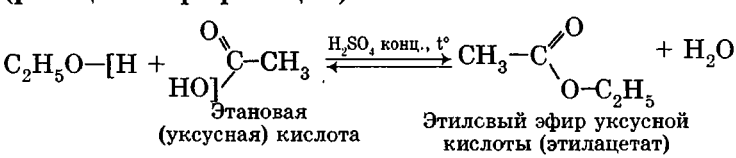
а) Взаимодействие с активными металлами с образованием **алкоголятов (алканолятов) металлов:**

$$2C_2H_5O[H + 2Na \rightarrow \underset{\text{Этанолят натрия}}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow$$

Эти реакции протекают только в безводной среде; в присутствии воды алкоголяты полностью гидролизуются:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

б) Взаимодействие с органическими и неорганическими кислотами с образованием **сложных эфиров (реакции этерификации):**



Этановая (уксусная) кислота

Этилсвый эфир уксусной кислоты (этилацетат)

$$CH_3OH + HONO_2 \rightleftarrows \underset{\text{Метиловый эфир азотной кислоты (метилнитрат)}}{CH_3—O—NO_2} + H_2O$$

Реакции этерификации являются обратимыми реакциями.

2. Замещение гидроксильной группы вследствие разрыва связи C—O.

а) Взаимодействие с галогеноводородами с образованием **галогеналканов:**

$$C_2H_5[OH + H]Br \underset{OH^-,\ t^\circ}{\overset{H^+,\ t^\circ}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Бромэтан}}{C_2H_5Br} + H_2O$$

Следует отметить, что спирты можно превратить в галогенпроизводные действием и других реагентов, например хлоридов фосфора:

$$R{-}OH + PCl_5 \rightarrow R{-}Cl + POCl_3 + HCl$$

$$3R{-}OH + PCl_3 \rightarrow 3R{-}Cl + H_3PO_3$$

б) Взаимодействие с аммиаком с образованием **аминов.**

Реакции идут при пропускании смеси паров спирта с аммиаком при 300°С над оксидом алюминия:

$$C_2H_5[OH + H]NH_2 \xrightarrow{Al_2O_3,\ t^\circ} \underset{\text{этиламин}}{C_2H_5NH_2} + H_2O$$

При избытке спирта алкильными радикалами могут замещаться 2 или 3 атома водорода в молекуле NH_3:

$$2C_2H_5OH + H{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}H \xrightarrow{Al_2O_3,\ t^\circ} \underset{\text{Диэтиламин}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}} + 2H_2O$$

$$3C_2H_5OH + H{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}{-}H \xrightarrow{Al_2O_3,\ t^\circ} \underset{\text{Триэтиламин}}{(C_2H_5)_3N} + 3H_2O$$

II. Реакции отщепления

1. Дегидратация, т. е. отщепление воды

Дегидратация спиртов может быть двух типов: межмолекулярная и внутримолекулярная.

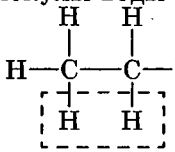
а) Межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием **простых эфиров** R—O—R′. Эти реакции могут протекать с участием одного спирта или смеси двух и более спиртов:

$$C_2H_5O[H+HO]C_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4\ (\text{конц.}),\ 140^\circ C} \underset{\substack{\text{Диэтиловый эфир} \\ \text{(этоксиэтан)}}}{C_2H_5{-}O{-}C_2H_5} + H_2O$$

$$CH_3O[H+HO]C_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4\ (конц.),\ 140^\circ C} CH_3{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

Метилэтиловый эфир
(метоксиэтан)

б) Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием **алкенов.** Протекает при более высокой температуре. В отличие от межмолекулярной дегидратации, в процессе этих реакций происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта:

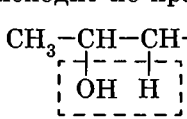


$\xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4\ конц.}$ $H_2C{=}CH_2 + H_2O$

Этилен

Первый член гомологического ряда алканолов — метанол CH_3OH — не вступает в реакции внутримолекулярной дегидратации.

Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева:



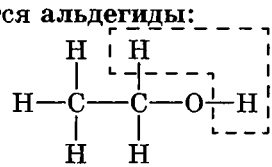
Бутанол-2

$\xrightarrow[170^\circ C]{H_2SO_4\ конц.}$ $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O$

Бутен-2

2. Дегидрирование (разрыв связей O—H и C—H)

а) При дегидрировании первичных спиртов образуются **альдегиды:**

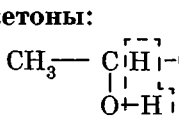


$\xrightarrow{Cu,\ t^\circ}$ $CH_3{-}C(=O){-}H + H_2$

Этаналь
(ацетальдегид)

В организме человека этот процесс происходит под действием фермента (алкогольдегидрогеназы).

б) При дегидрировании вторичных спиртов образуются **кетоны:**



Пропанол-2

$\xrightarrow{Cu,\ t^\circ}$ $CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + H_2$

Диметилкетон
(ацетон)

в) Третичные спирты не дегидрируются.

III. Реакции окисления

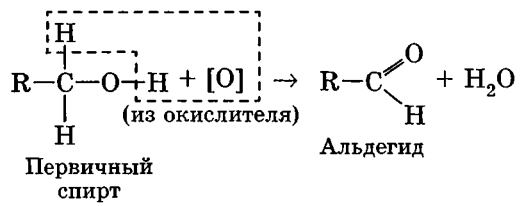
1. Горение (полное окисление)

Спирты горят на воздухе с выделением большого количества тепла (на этом основано использование спиртовок):

$$C_2H_5OH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2 + 3H_2O;\ \Delta H = -1374\ кДж$$

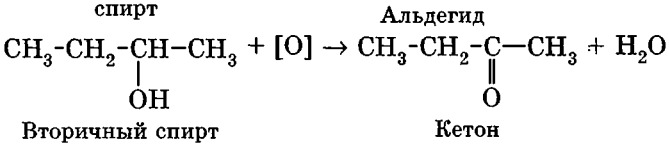
2. Неполное окисление под действием окислителей: кислорода воздуха в присутствии катализаторов (например, Cu), перманганата калия, дихромата калия и др.

Реакции неполного окисления спиртов по своим результатам аналогичны реакциям дегидрирования:



$$2C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{Cu,\ t^\circ} 2CH_3-C(=O)-H + 2H_2O$$

Первичный спирт — Альдегид



Таким образом, *реакции дегидрирования спиртов по своей химической сущности являются реакциями окисления.*

Способы получения алканолов

1. Гидратация алкенов, т. е. присоединение воды к алкенам (см. свойства алкенов):

$$\underset{\text{Этилен}}{H_2C=CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4,\ 300^\circ C} \underset{\text{Этанол}}{CH_3-CH_2OH}$$

Кроме прямой гидратации этилена, существует также сернокислотная гидратация, протекающая в две стадии:

— на первой стадии этилен поглощается серной кислотой:

$$H_2C{=}CH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H;$$

— на второй стадии этилсерная кислота гидролизуется с образованием этилового спирта и серной кислоты:

$$CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2SO_4$$

При гидратации гомологов этилена в соответствии с правилом Марковникова образуются вторичные или третичные спирты:

$$\underset{\text{Пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ} \underset{\substack{\text{Пропанол-2}\\ \text{(вторичный спирт)}}}{CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

2. Гидролиз галогеналканов

При действии **водного раствора** NaOH атом галогена в галогеналкане замещается группой —OH:

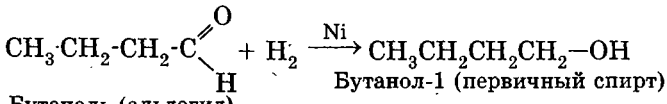
$$\underset{\substack{\text{Хлорэтан}\\ \text{(водн. р-р)}}}{C_2H_5Cl} + NaOH \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} + NaCl$$

Обратите внимание, что при действии **спиртового раствора** щелочи на галогеналканы происходит отщепление галогеноводорода и образование алкена (см. способы получения алкенов).

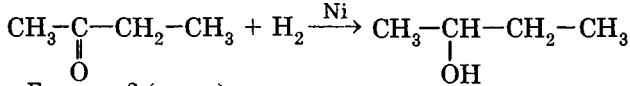
3. Гидрирование альдегидов и кетонов

Как уже было отмечено выше, дегидрирование спиртов по своей химической сущности является окислением. Обратная реакция — гидрирование альдегидов и кетонов — является, таким образом, их **восстановлением.**

В присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd, Co) альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, а кетоны — до вторичных спиртов:

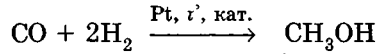


Бутаналь (альдегид) — Бутанол-1 (первичный спирт)



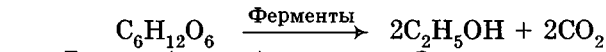
Бутанон-2 (кетон) — Бутанол-2 (вторичный спирт)

4. *Специфические способы получения метанола и этанола*



Метанол

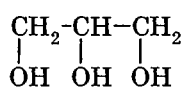
Этанол образуется при брожении (ферментации) углеводов — глюкозы или крахмала:



Глюкоза (раствор) — Этанол

ПРЕДЕЛЬНЫЕ МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Свойства многоатомных спиртов рассмотрим на примере простейшего трехатомного спирта — **глицерина**, или **пропантриола-1,2,3**:



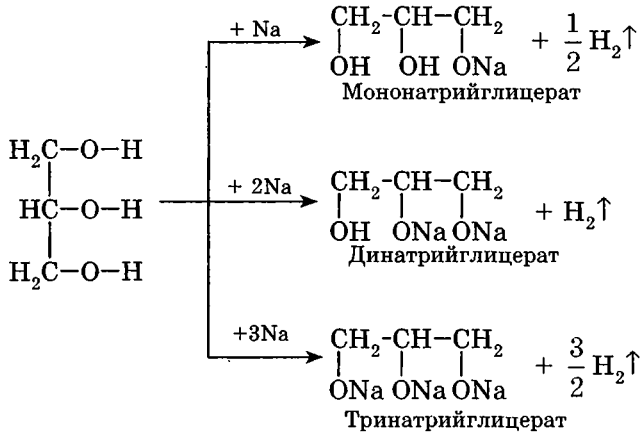
Физические свойства

Глицерин — вязкая, бесцветная, сладковатая на вкус нетоксичная жидкость с $t^{\circ}_{кип} = 290^{\circ}C$. Смешивается с водой во всех отношениях.

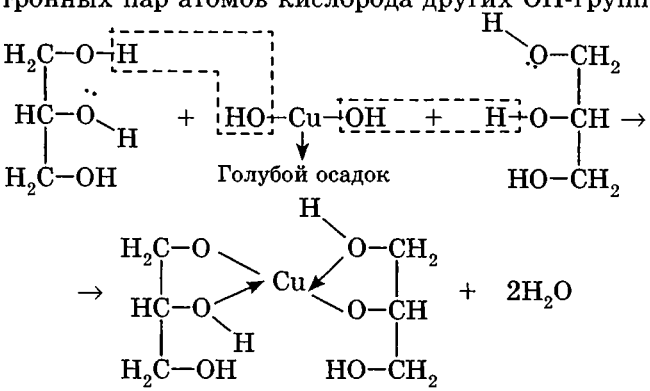
Химические свойства

I. Замещение атомов водорода гидроксильных групп

1. Как и одноатомные спирты, многоатомные спирты *взаимодействуют со щелочными металлами;* при этом могут образовываться моно-, ди- и тризамещенные продукты:

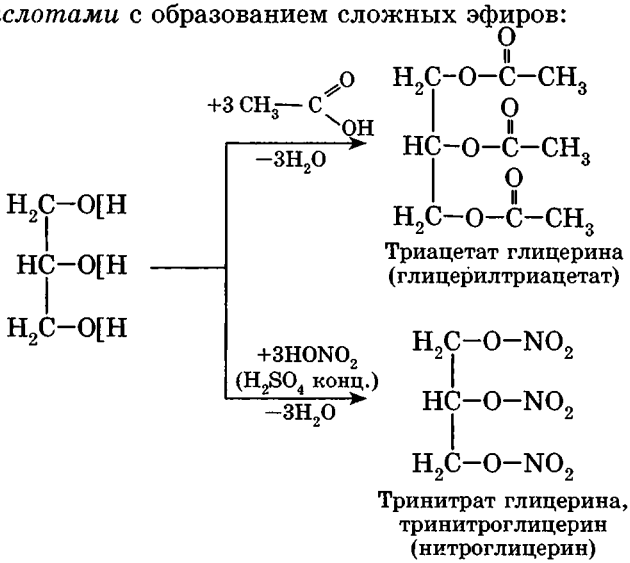


2. Наличие нескольких ОН-групп в молекулах многоатомных спиртов обусловливает увеличение подвижности и способности к замещению гидроксильных атомов водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Поэтому, в отличие от алканолов, многоатомные спирты *взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов* (например, с гидроксидом меди (II) $Cu(OH)_2$). Продуктами этих реакций являются внутрикомплексные («хелатные») соединения, в молекулах которых атом тяжелого металла образует как обычные ковалентные связи Me–O за счет замещения атомов водорода ОН-групп, так и донорно-акцепторные связи Me ← O за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода других ОН-групп:



Нерастворимый в воде $Cu(OH)_2$ голубого цвета растворяется в глицерине с образованием ярко-синего раствора глицерата меди (II). Эта реакция является **качественной реакцией на все многоатомные спирты.**

3. Многоатомные спирты, как и одноатомные, *взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами* с образованием сложных эфиров:

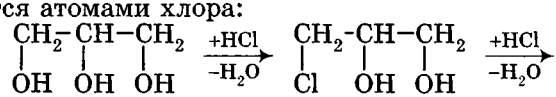


Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот представляют собой жиры (см. тему «Сложные эфиры. Жиры»).

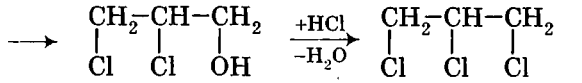
Тринитроглицерин — взрывчатое вещество и одновременно лекарственный препарат: 1%-й спиртовый раствор нитроглицерина применяется в медицине в качестве средства, расширяющего сосуды сердца.

II. Замещение гидроксильных групп

Наиболее известными реакциями этого типа является *взаимодействие многоатомных спиртов с галогеноводородами.* Например, при взаимодействии глицерина с хлороводородом ОН-группы последовательно замещаются атомами хлора:



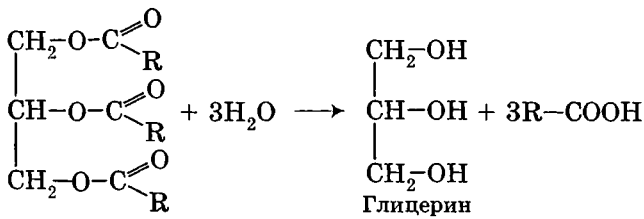
Монохлоргидрин
глицерина



Дихлоргидрин глицерина — 1,2,3-Трихлорпропан

Способы получения глицерина

1. *Гидролиз жиров* — основной способ получения глицерина:

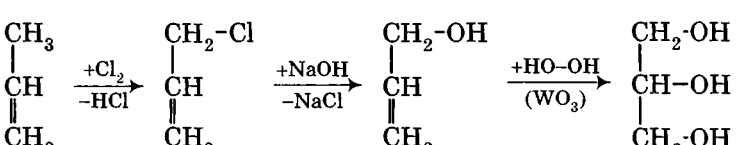


Жир (триглицерид) — Глицерин

Гидролиз протекает в присутствии кислот или щелочей в качестве катализаторов, а также под действием ферментов (подробнее об этом в теме «Сложные эфиры. Жиры»).

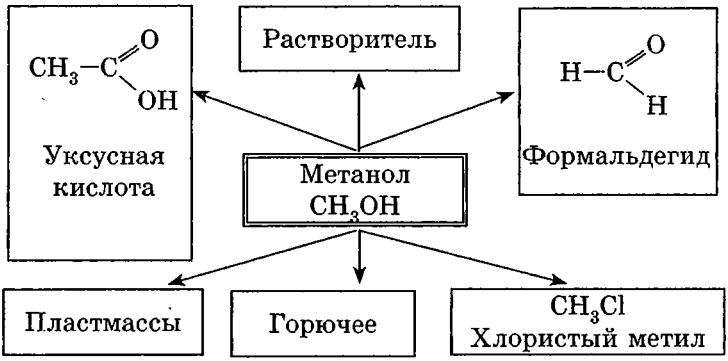
2. *Синтез из пропилена.*

В последнее время глицерин получают из пропилена. Существует несколько вариантов этого синтеза. По одному из них пропилен хлорируют при $t^\circ = 440–500^\circ C$, полученный аллилхлорид гидролизуют раствором NaOH. На полученный в результате гидролиза аллиловый спирт действуют пероксидом водорода H_2O_2, который в присутствии катализатора присоединяется к спирту по двойной связи с образованием глицерина. Весь процесс можно представить схемой:

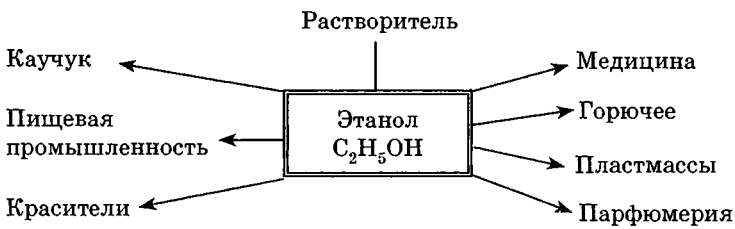


Пропилен — Аллилхлорид — Аллиловый спирт — Глицерин

Применение важнейших спиртов



Обратите внимание: метанол чрезвычайно ядовит, прием внутрь 5—10 мл приводит к слепоте, 30 мл — к смерти.



В медицине C_2H_5OH применяется как дезинфицирующее средство и средство для компрессов, используется для приготовления экстрактов и настоек, как растворитель для многих лекарственных препаратов.

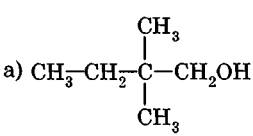
Вопросы для контроля

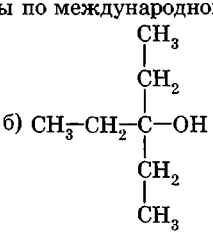
1. Что такое спирты? Какова общая формула спиртов?
2. Как классифицируются спирты по строению УВ радикала?
3. Что такое атомность спирта? Как классифицируются спирты по атомности? Приведите формулы простейших представителей одно-, двух-, трехатомных спиртов.
4. Какую общую формулу имеют предельные одноатомные спирты? Назовите первые 10 членов гомологического ряда алканолов.
5. Какие типы изомерии возможны для алканолов?
6. Какие спирты называются: а) первичными, б) вторичными; в) третичными?
7. Как составляется название разветвленного алканола по международной номенклатуре?

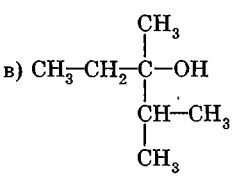
8. Опишите электронное строение молекул спиртов. Какая связь в молекулах алканолов является наиболее полярной?
9. Что такое водородная связь?
10. Укажите причины образования межмолекулярных водородных связей (МВС) в спиртах. Объясните влияние МВС на физические свойства спиртов
11. Как изменяются физические свойства в гомологическом ряду алканолов?
12. В каких реакциях происходит замещение атомов водорода гидроксильной группы в молекулах алканолов?
13. Что такое реакция этерификации?
14. В каких реакциях происходит замещение гидроксильной группы в молекулах алканолов?
15. Какие реакции алканолов относятся к реакциям отщепления?
16. Какие вещества образуются в результате: а) межмолекулярной дегидратации; б) внутримолекулярной дегидратации; в) дегидрирования спиртов?
17. Какие продукты могут образоваться в результате окисления спиртов? Какой вид реакций окисления аналогичен по своим результатам реакции дегидрирования спиртов?
18. Укажите, представители каких классов органических веществ могут быть получены из алканолов.
19. Каковы способы получения спиртов?
20. Чем объясняется бóльшая реакционная способность глицерина по сравнению с алканолами?
21. Какая реакция является качественной реакцией на многоатомные спирты?

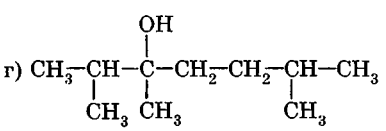
Задачи и упражнения для самостоятельной работы

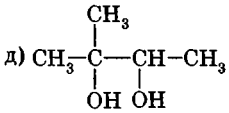
1. Назовите следующие спирты по международной номенклатуре:

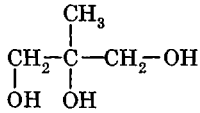
а) 

б) 

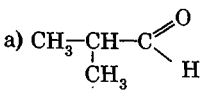
в) 

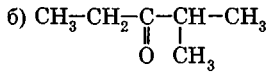
г) 

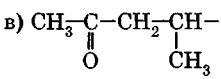
д) 

е) 

2. Напишите структурные формулы следующих спиртов: а) 3-этилпентанол-3; б) 2,2,4,4-тетраметилгептанол-1; в) 2-метил-4-этилгексанол-2; г) 3-изопропил-4-метилгексанол-3; д) 2-метилбутандиол-1,4; е) 2,3-диметилпентандиол-2,3; ж) 2-этилгексантриол-1,3,5.
3. Напишите структурные формулы вторичных спиртов с эмпирической формулой $C_5H_{11}OH$ и третичных спиртов с эмпирической формулой $C_6H_{13}OH$. Назовите изомеры по международной номенклатуре.
4. Напишите уравнения реакций получения следующих спиртов путем гидратации соответствующих алкенов: а) 3,3-диметилбутанол-2; б) 2-метилпентанол-2; в) 3-метилгексанол-2.
5. Какие одноатомные спирты образуются при восстановлении следующих соединений:

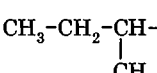
а) 

б) 

в)  ?

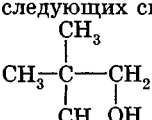
Напишите уравнения реакций дегидратации для полученных спиртов.

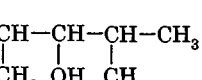
6. Напишите уравнения реакций получения *втор*-бутилового спирта: а) из галогеналкана; б) из алкена.
7. Какие продукты образуются при внутримолекулярной дегидратации следующих соединений:

а) 

б) $CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$?

8. Напишите уравнения реакций межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации н-бутилового спирта.
9. Напишите уравнения реакций каталитического дегидрирования следующих спиртов:

а) 

б) 

Назовите спирты по международной номенклатуре.

10. Напишите уравнения реакций получения следующих простых эфиров: а) метилэтилового; б) этилпропилового; в) моноэтилового эфира этиленгликоля.
11. Напишите структурные формулы сложных эфиров, образующихся из: а) уксусной кислоты и пропанола-2; б) уксусной кислоты и пропанола-1; в) муравьиной кислоты HCOOH и этанола. Назовите сложные эфиры.
12. Напишите уравнения реакций получения из пропанола-1: а) пропанола-2: б) 1,2-дихлорпропана; в) пропандиола-1,2.
13. Напишите уравнения реакций пропанола-1: а) с Na; б) с H_2SO_4 (конц.) при 140°С; в) с H_2SO_4 (конц.) при 170°С; г) с CH_3COOH.
    Назовите продукты этих реакций.
14. Напишите уравнения реакций и назовите по международной номенклатуре соединения, образующиеся в результате следующих превращений:

а) $CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}\text{—}CH_2\text{-}CH_2I \xrightarrow[\text{(спирт. р-р)}]{+KOH} X_1 \xrightarrow{+HI} X_2 \xrightarrow[\text{(спирт. р-р)}]{+KOH}$

$\longrightarrow X_3 \xrightarrow{KMnO_4\text{ (разб. р-р)}} X_4$

б) $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH \xrightarrow{+HI} X_1 \xrightarrow[\text{(спирт. р-р)}]{+KOH} X_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$

$\longrightarrow X_3 \xrightarrow{H_2O} X_4 \xrightarrow{Cu,\ t^\circ} X_5 \xrightarrow{+H_2,\ Ni} X_6$

15. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

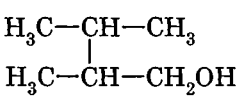
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow H\text{—}\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}\text{—}O\text{—}C_2H_5$$

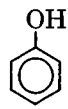
16. При количественной межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г смеси трех органических соединений в равных молярных соотношениях и принадлежащих к одному и тому же классу органических соединений. Каково строение исходных спиртов?
17. Смесь первых двух членов гомологического ряда одноатомных спиртов обработали металлическим натрием, при этом выделилось 8,96 л газа (н. у), а при взаимодействии такого же количества смеси спиртов с бромоводородной кислотой образовалось 78,8 г смеси двух бромистых алкилов. Определить количественный состав исходной смеси спиртов в граммах.

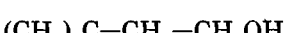
Тест № 18
по теме: «Спирты»
(Число правильных ответов — 13)

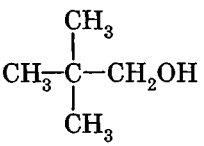
Вариант I

1. Какие из следующих веществ являются предельными одноатомными спиртами?

Ⓐ 

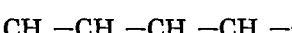
Ⓑ 

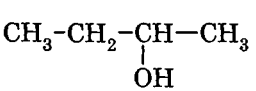
Ⓑ 

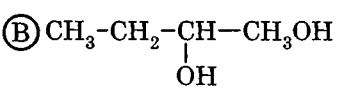
Ⓓ 

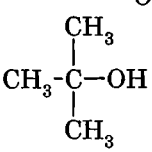
Ⓖ

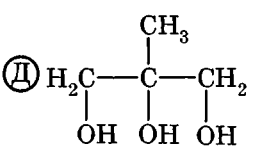
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

Ⓐ 

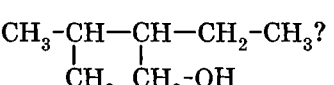
Ⓑ 

Ⓑ 

Ⓖ 

Ⓓ 

3. Как называется спирт следующего строения?



Ⓐ 2-изопропилбутанол

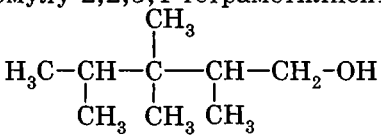
Ⓑ 2-метилгексанол-3

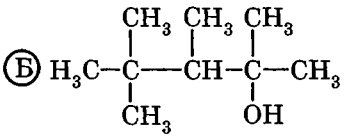
Ⓑ 2,3-диметилпентанол-3

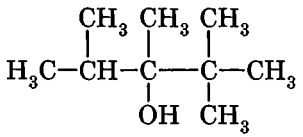
Ⓖ гептанол-1

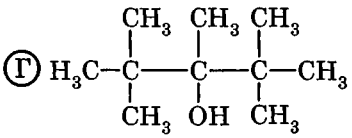
Ⓓ 3-метил-2-этилбутанол-1

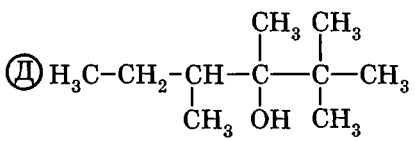
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 2,2,3,4-тетраметилпентанола-3:

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓖ 

Ⓓ 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

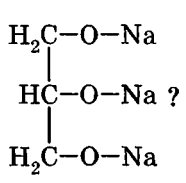
$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5?$$

Ⓐ HBr, H^+, t° Ⓑ NaOH (спиртовый р-р)

Ⓒ 140°C, H_2SO_4 (конц.) Ⓖ Br_2, Fe, t°

Ⓓ H_2O, OH^-, t°

6. При взаимодействии каких веществ можно получить следующее вещество:



Ⓐ пропан

Ⓑ глицерин

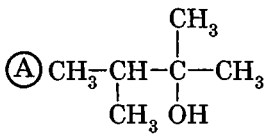
Ⓒ натрий

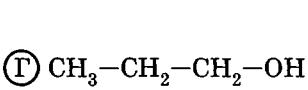
Ⓖ хлорид натрия

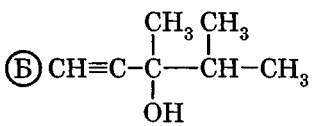
Ⓓ циклогексан

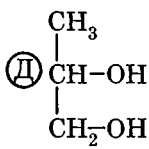
Вариант II

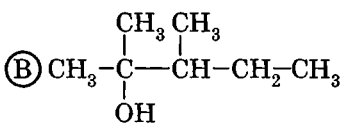
1. Какие из следующих веществ имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$?



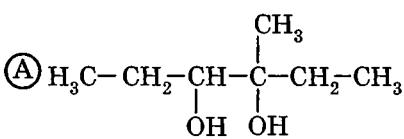


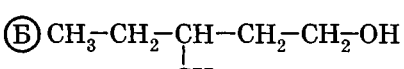


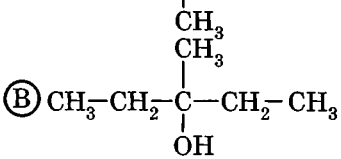


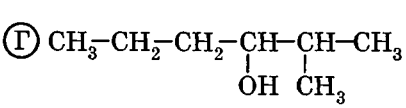


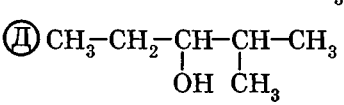
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?



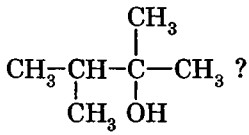








3. Как называется спирт следующего строения:



Ⓐ 2,3-диметилпентанол-2

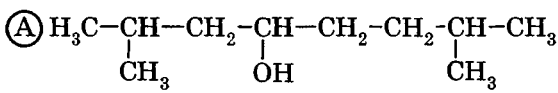
Ⓑ 2-метил-3-этилбутанол-2

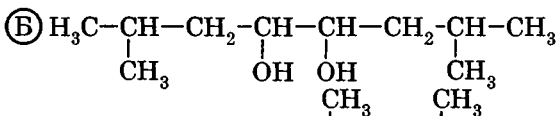
Ⓒ 2,3-диметилбутанол-2

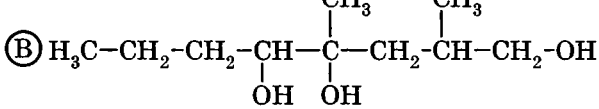
Ⓓ 2,4-диметилпентанол-4

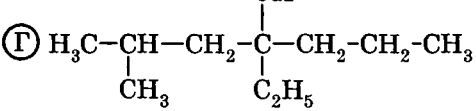
Ⓓ 4,4-диметилпентанол-2

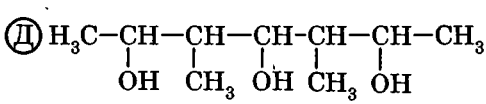
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 2,7-диметилоктандиола-4,5:

Ⓐ 

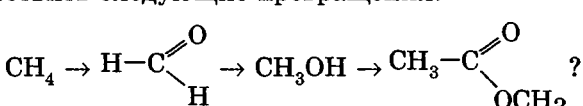
Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓓ 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:



Ⓐ O_2, $t°$

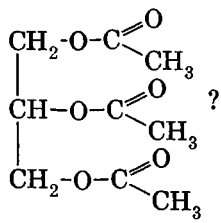
Ⓑ O_2, кат., $t°$

Ⓒ H_2O

Ⓓ H_2, Ni, $t°$

Ⓓ CH_3COOH, конц., H_2SO_4, $t°$

6. При взаимодействии каких веществ можно получить следующее вещество:

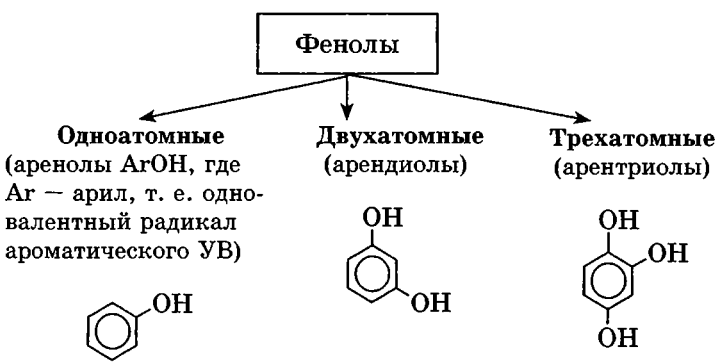


Ⓐ оксид углерода (IV)
Ⓑ метанол
Ⓒ глицерин
Ⓓ уксусная кислота
Ⓔ этаналь

§ 10.2. Фенолы

● **Фенолы — это производные ароматических углеводородов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп у атомов углерода бензольного кольца.**

(Сравните положение ОН-групп в молекулах фенолов и ароматических спиртов.)



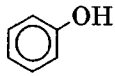
Номенклатура и изомерия

Возможны два типа изомерии: изомерия положения заместителей в бензольном кольце и изомерия боковой цепи (строения алкильного радикала и числа радикалов).

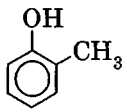
Многие фенолы имеют тривиальные названия.

Простейшие одноатомные фенолы:

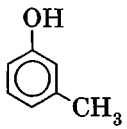
C_6H_5OH Фенол (гидроксибензол)



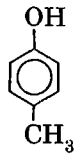
$CH_3C_6H_4OH$ — Крезолы (метилфенолы, гидрокситолуолы)



о-Крезол (*о*-гидрокситолуол)



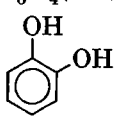
м-Крезол (*м*-гидрокситолуол)



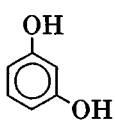
п-Крезол (*п*-гидрокситолуол)

Простейшие двухатомные фенолы:

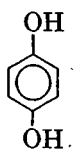
$C_6H_4(OH)_2$ — дигидроксибензолы



Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол)



Резорцин (1,3-дигидроксибензол)

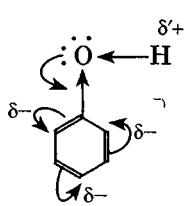


Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол)

В русской химической литературе для обозначения группы –ОН часто используется вместо приставки «гидрокси» приставка «окси», что не совсем правильно, так как «окси» — это просто кислород.

Электронное строение

Фенолы представляют собой полярные соединения (диполи). Бензольное кольцо является отрицательным концом диполя, группа — ОН — положительным. Дипольный момент направлен в сторону бензольного кольца:

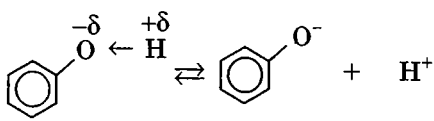


Как известно (см. § 9.8), гидроксильная группа —OH является заместителем I рода, т. е. она способствует повышению электронной плотности в бензольном кольце (особенно в *орто-* и *пара*-положениях). Это обусловлено тем, что одна из неподеленных пар электронов атома кислорода OH-группы вступает в сопряжение с π-системой бензольного кольца. Смещение неподеленной пары электронов атома кислорода в сторону бензольного кольца приводит к увеличению полярности связи O—H.

Таким образом, имеет место взаимное влияние атомов и атомных групп в молекуле фенола. Это взаимное влияние отражается на свойствах фенола.

Во-первых, повышается способность к замещению атомов водорода в *о-* и *п*-положениях бензольного ядра, и в результате реакций замещения обычно образуются тризамещенные производные фенола (см. ниже).

Во-вторых, увеличение полярности связи O—H под действием бензольного ядра и появление достаточно большого положительного заряда на атоме водорода приводит к тому, что молекулы фенола диссоциируют в водных растворах по кислотному типу:



Фенолят-ион

Фенол является **слабой кислотой.** В этом состоит главное отличие фенолов от спиртов, которые, как было рассмотрено в предыдущей теме, являются неэлектролитами.

Физические свойства

Большинство одноатомных фенолов при нормальных условиях представляют собой бесцветные кристаллические вещества с невысокой температурой плавления и характерным запахом. Фенолы малорастворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях, токсичны, при хранении на воздухе постепенно темнеют в результате окисления.

Фенол C_6H_5OH (карболовая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество, $t^\circ_{плавл} = 43^\circ C$, $t^\circ_{кип} = 182^\circ C$, на воздухе окисляется и становится розовым, при обычной температуре ограниченно растворим в воде, выше 66°С смешивается с водой в любых соотношениях. Фенол — токсичное вещество, вызывает ожоги кожи, является антисептиком.

Химические свойства

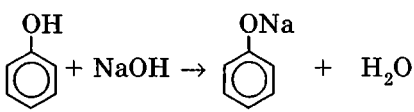
Химические свойства фенолов обусловлены наличием в их молекулах функциональной группы — ОН и бензольного кольца.

I. Реакции с участием гидроксильной группы

Кислотные свойства

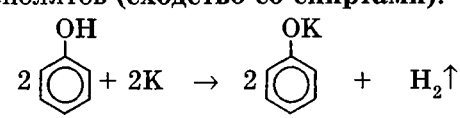
1) Диссоциация в водных растворах с образованием фенолят-ионов и ионов водорода (см. выше).

2) Взаимодействие со щелочами с образованием фенолятов **(отличие от спиртов):**



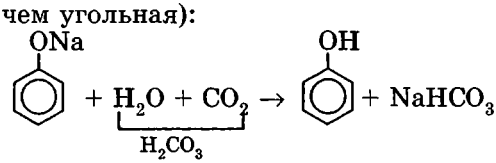
Фенолят натрия

3) Взаимодействие с активными металлами с образованием фенолятов **(сходство со спиртами):**

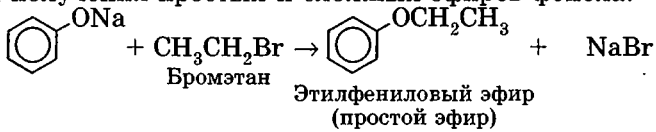


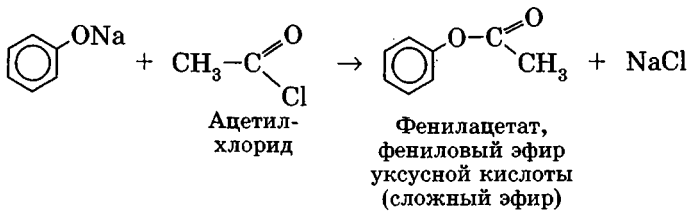
Фенолят калия

Образующиеся в результате реакций 2) и 3) феноляты легко разлагаются при действии кислот. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет фенол из фенолятов (следовательно, фенол — еще более слабая кислота, чем угольная):



Феноляты используются в качестве исходных веществ для получения простых и сложных эфиров фенола:



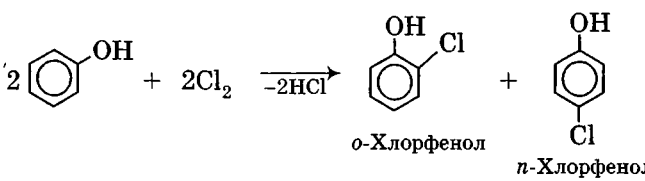


II. Реакции с участием бензольного кольца

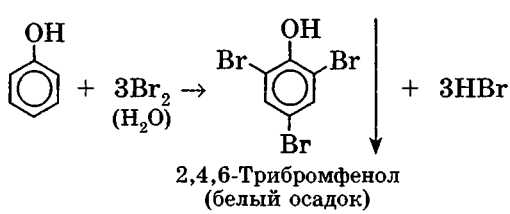
1. Реакции замещения

Реакции замещения в бензольном кольце фенолов протекают легче, чем у бензола, и в более мягких условиях.

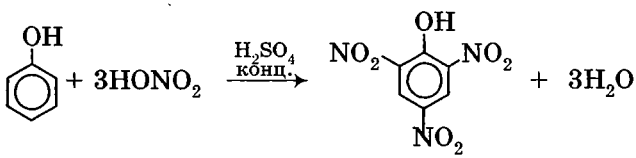
1) Галогенирование



Особенно легко происходит бромирование в водных растворах, при этом сразу образуется 2,4,6-трибромфенол:



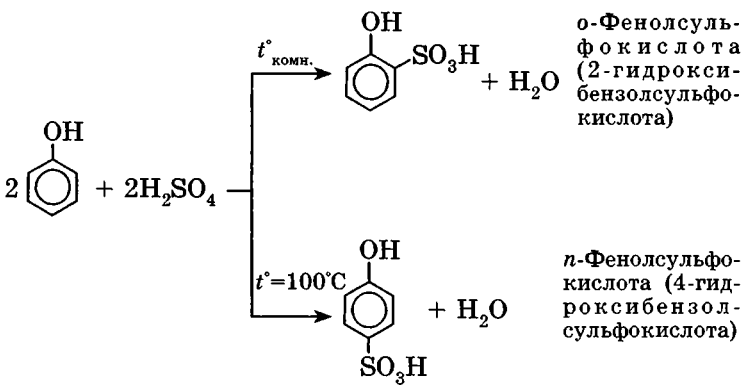
2) Нитрование



2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота (желтое кристаллическое взрывчатое вещество)

3) Сульфирование

Соотношение *о-* и *п*-изомеров определяется температурой реакции: при комнатной температуре в основном образуется *о*-фенолсульфокислота, при $t^\circ = 100^\circ C$ — *пара*-изомер.

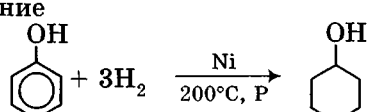


о-Фенолсульфокислота (2-гидроксибензолсульфокислота)

п-Фенолсульфокислота (4-гидроксибензолсульфокислота)

2. Реакции присоединения

Гидрирование



Циклогексанол (спирт)

III. Качественные реакции на фенолы

В водных растворах одноатомные фенолы взаимодействуют с хлоридом железа (III) $FeCl_3$ с образованием комплексных фенолятов, которые имеют фиолетовую окраску; окраска исчезает после прибавления сильной кислоты.

Способы получения

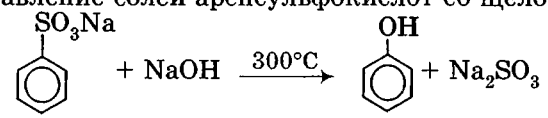
1. Из каменноугольной смолы.

Каменноугольную смолу, содержащую в качестве одного из компонентов фенол, обрабатывают вначале раствором щелочи (образуются феноляты), а затем — кислотой:

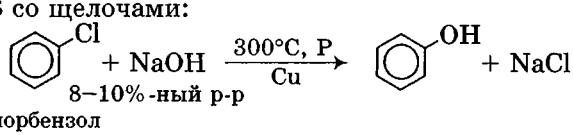
$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{Фенолят натрия (промежуточный продукт)}}{C_6H_5ONa} + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Фенол}}{C_6H_5OH} + NaHSO_4$$

2. Сплавление солей аренсульфокислот со щелочью:

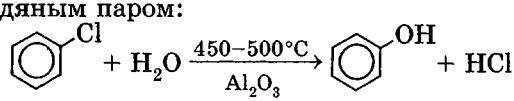


3. Взаимодействие галогенпроизводных ароматических УВ со щелочами:



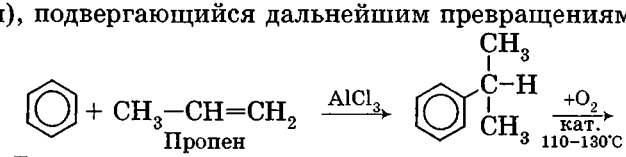
Хлорбензол

или с водяным паром:

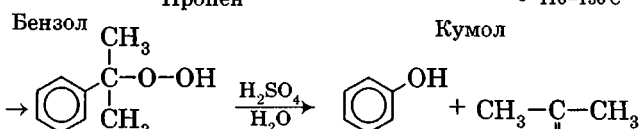


4. Кумольный способ.

В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен, из которых получают изопропилбензол (кумол), подвергающийся дальнейшим превращениям:



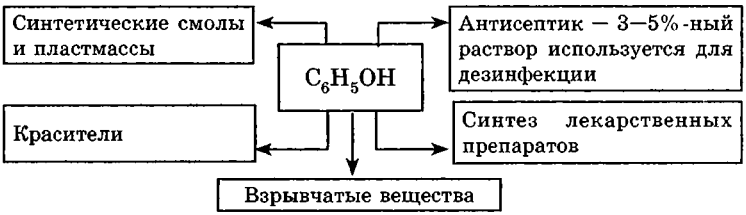
Бензол — Пропен — Кумол



Гидропероксид кумола — Фенол — Ацетон

В результате этих процессов получают два ценных продукта — фенол и ацетон.

Применение фенола



Вопросы для контроля

1. Что такое фенолы? Чем фенолы отличаются от ароматических спиртов по химическому строению?
2. Как классифицируют фенолы?
3. Какие типы изомерии возможны для фенолов?
4. Приведите примеры одно- и двухатомных фенолов.
5. Объясните взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Чем отличаются фенолы от спиртов по свойствам?
6. В каких реакциях проявляются слабокислотные свойства фенола?
7. Какие реакции характерны для бензольного ядра в молекуле фенола?
8. Какими способами можно получать фенолы?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

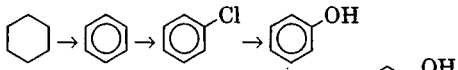
1. Назовите следующие соединения:



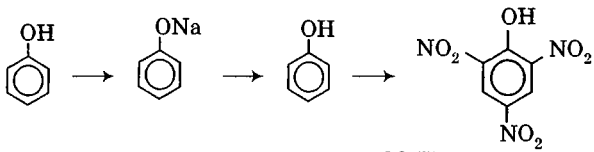
Какие из этих соединений относятся к фенолам и какие — к ароматическим спиртам?

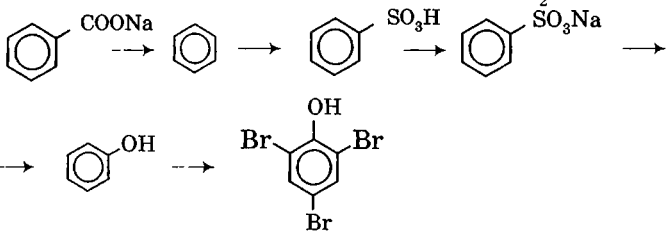
2. Напишите структурные формулы изомерных фенолов и ароматических спиртов состава $C_8H_{10}O$.
3. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *п*-нитрофенол; б) *м*-бромфенол; в) *о*-крезол; г) 1-фенилпропанол-1; д) 2,6-диметилфенол; е) 1,2,4-тригидроксибензол; ж) гидрохинон.

4. Напишите уравнения реакций щелочного гидролиза следующих соединений: а) хлорбензол; б) *о*-нитрохлорбензол; в) 2,4,6-тринитрохлорбензол. Назовите продукты реакций.
5. Напишите уравнения реакций получения пикриновой кислоты из бензола.
6. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_3-(CH_2)_4-CH_3 \rightarrow$ 

б) $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow HO_3S-C_6H_4-OH$

в) 

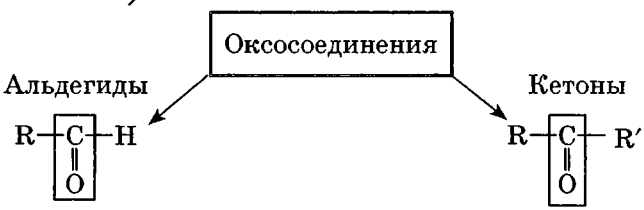
г) 

7. Напишите уравнения реакций получения из бензола: а) пирокатехина; б) гидрохинона.
8. Напишите уравнения реакций получения из бензола следующих соединений: а) *о*-крезол; б) 2,6-динитрофенол; в) трибромфенол; г) метоксибензол.
9. В трех пробирках находятся бутанол-1, этиленгликоль и раствор фенола в бензоле. При помощи каких химических реакций можно различить эти вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.
10. На нейтрализацию смеси фенола с этанолом затратили раствор объемом 50 мл с массовой долей гидроксида натрия 18% и плотностью 1,2 г/мл. Такая же масса смеси прореагировала с металлическим натрием массой 9,2 г. Определите массовые доли фенола и этанола в смеси.
11. 14 г смеси ароматического углеводорода, являющегося гомологом бензола, и фенола обработали бромной водой, при этом выпало 33,1 г осадка (растворимостью пренебречь). Определить структурную формулу ароматического углеводорода, если известно, что его в исходной смеси находилось 0,05 моль.

§ 10.3. Альдегиды

Альдегиды являются представителями карбонильных соединений.

● **Карбонильные соединения (оксосоединения) — это производные УВ, содержащие в молекуле карбонильную группу** $>C=O$.



R = предельные, непредельные или ароматические УВ радикалы (как исключение: атом водорода —H).

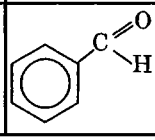
R, R′ = предельные, непредельные или ароматические УВ радикалы.

Группа $-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$, входящая в состав альдегидов, называется **альдегидной группой.**

● **Альдегиды — это органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, связанную с углеводородным радикалом.**

В зависимости от характера углеводородного радикала, связанного с альдегидной группой, альдегиды разделяются на предельные, непредельные и ароматические.

Общая формула	Класс альдегидов	Примеры
$C_nH_{2n+1}-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$ $(n \geq 0)$	Предельные (насыщенные)	$H-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$ Метаналь $CH_3-CH_2-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$ Пропаналь

$C_nH_{2n-1}-C(=O)-H$ ($n \geq 2$) $C_nH_{2n-3}-C(=O)-H$ ($n \geq 2$)	Непредельные (ненасыщенные)	$CH_2=CH-C(=O)-H$ Пропеналь (акролеин) $HC\equiv C-C(=O)-H$ Пропиналь (пропаргиловый альдегид)
$Ar-C(=O)-H$	Ароматические	 Бензойный альдегид (бензальдегид)

ПРЕДЕЛЬНЫЕ (НАСЫЩЕННЫЕ) АЛЬДЕГИДЫ

$$C_nH_{2n+1}-C(=O)-H,\ n \geq 0$$

Гомологический ряд

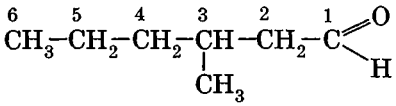
n	Формула альдегида	Название альдегида	
		по международной номенклатуре	тривиальное
0	$H-C(=O)-H$	Метаналь	Муравьиный альдегид (формальдегид)
1	$CH_3-C(=O)-H$	Этаналь	Уксусный альдегид (ацетальдегид)
2	$C_2H_5-C(=O)-H$	Пропаналь	Пропионовый альдегид
3	$CH_3-(CH_2)_2-C(=O)-H$	Бутаналь	Масляный альдегид
4	$CH_3-(CH_2)_3-C(=O)-H$	Пентаналь	Валериановый альдегид
5	$CH_3-(CH_2)_4-C(=O)-H$	Гексаналь	Капроновый альдегид

Номенклатура и изомерия

Название альдегида по международной номенклатуре образуется от названия соответствующего алкана с таким же числом атомов углерода с добавлением окончания *-аль*. Нумерацию углеродной цепи начинают от атома углерода альдегидной группы.

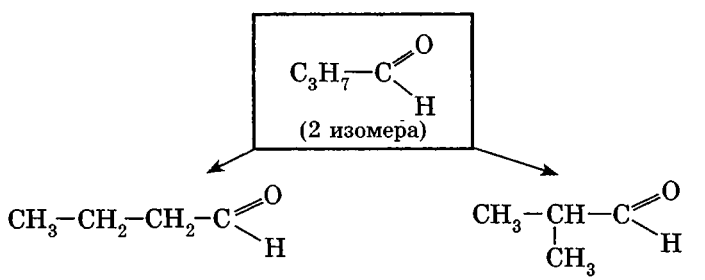
Название альдегида по международной номенклатуре = *Название алкана* + *Окончание -аль*

Например:



3-Метилгексаналь

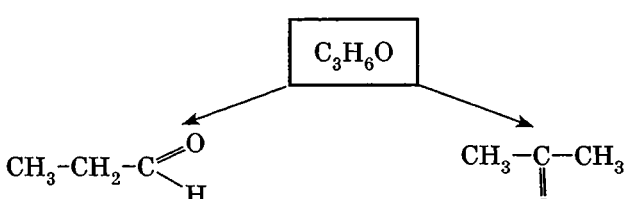
В пределах класса альдегидов возможен только один вид изомерии — изомерия углеродной цепи.



н-Бутаналь
(масляный альдегид)

2-Метилпропаналь
(изомасляный альдегид)

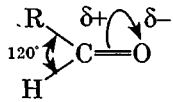
Альдегиды изомерны кетонам; например:



Пропаналь

Пропанон
(диметилкетон, ацетон)

Электронное строение



Атом углерода карбонильной группы sp^2-гибридизован, поэтому атомы, которые непосредственно связаны с ним (атомы: «О», «Н», «С»), находятся в одной плоскости.

Атом углерода карбонильной группы соединен с атомом кислорода двойной связью, которая состоит из σ- и π-связи. Электроны π-связи смещены в сторону более электроотрицательного атома кислорода. В результате атом «О» имеет частичный отрицательный заряд δ^-, а атом «С» — частичный положительный заряд δ^+.

Физические свойства



Низшие альдегиды имеют резкий запах, высшие альдегиды, содержащие 8—12 атомов «С», — душистые вещества. Альдегиды с 1—3 атомами «С» хорошо растворяются в воде; с увеличением числа атомов «С» растворимость уменьшается. Все альдегиды растворяются в органических растворителях.

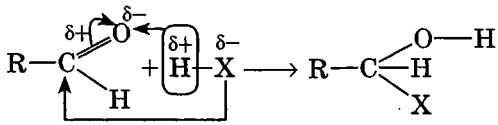
Альдегиды раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему.

Химические свойства

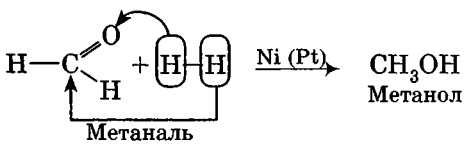
Альдегиды — один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений, что связано с наличием в их молекулах высокополяризованной карбонильной группы >C=O.

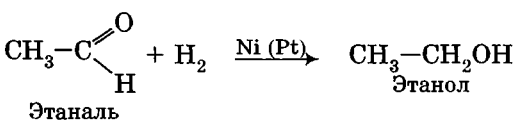
Для альдегидов характерны реакции **присоединения, окисления, полимеризации** и **поликонденсации.**

I. Реакции присоединения

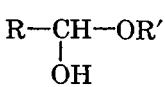


1. Гидрирование (восстановление) с образованием первичных спиртов RCH_2OH

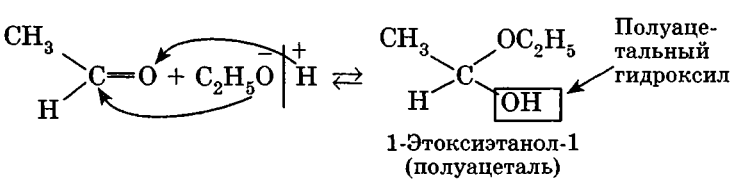




2. Присоединение спиртов с образованием полуацеталей

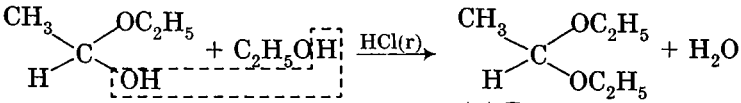


При взаимодействии альдегидов со спиртами образуются полуацетали:



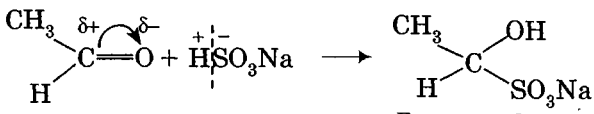
Гидроксильная группа полуацеталей (полуацетальный гидроксил) очень реакционноспособна.

В присутствии катализатора — хлороводорода HCl и при избытке спирта образуются ацетали $RCH(OR')_2$:



1,1-Диэтоксиэтан (ацеталь)

3. *Присоединение гидросульфита натрия* $NaHSO_3$ с образованием гидросульфитных производных альдегидов:

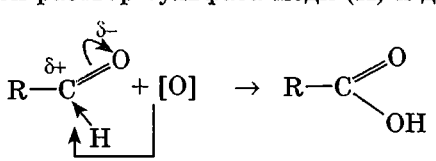


Гидросульфитное производное этаналя

Этой реакцией часто пользуются для выделения альдегидов из смесей или с целью их очистки.

II. Реакции окисления

В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы, имеющий избыточный положительный заряд, притягивает к себе электроны связи C—H. Вследствие этого атом водорода приобретает бóльшую реакционную активность, что проявляется в способности альдегидов к окислению. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов различными окислителями (сильные окислители: O_2 воздуха, подкисленный раствор $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$; слабые окислители: аммиачный раствор оксида серебра (I), щелочной раствор сульфата меди (II) и др.):

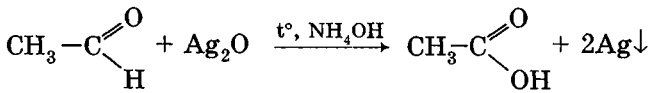


Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и щелочным раствором сульфата меди (II) являются **качественными реакциями на альдегиды.**

1. Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (I) — «реакция серебряного зеркала».

Оксид серебра (I) образуется в результате взаимодействия нитрата серебра (I) с NH_4OH:

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH \rightarrow Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O;$$



Этаналь — Этановая кислота

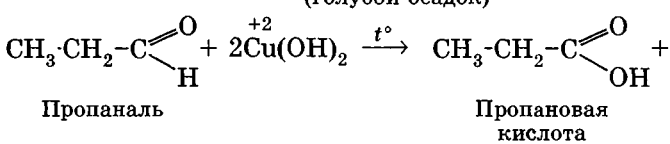
Металлическое серебро осаждается на стенках пробирки в виде тонкого слоя, образуя зеркальную поверхность.

2. Взаимодействие с гидроксидом меди (II)

Для реакции используют свежеприготовленный $Cu(OH)_2$, образующийся при взаимодействии растворимой соли меди (II) со щелочью:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

(голубой осадок)



Пропаналь — Пропановая кислота

$$+ \overset{+1}{Cu_2}O\downarrow + H_2O$$

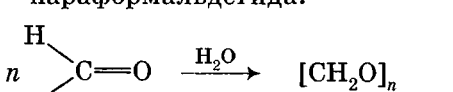
(кирпично-красный осадок)

III. Реакции полимеризации

(характерны для низших альдегидов)

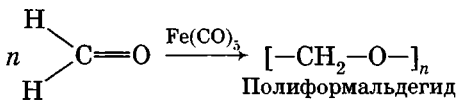
1. Линейная полимеризация

При испарении или длительном стоянии раствора формальдегида происходит образование полимера с $n = 8–100$ — параформальдегида:



Параформальдегид (параформ)

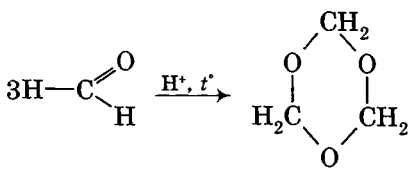
Полимеризация безводного формальдегида в присутствии катализатора — пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ — приводит к образованию высокомолекулярного соединения с $n \approx 1000$ — полиформальдегида (полиоксиметилен, полиметиленоксид):



Полиформальдегид

2. Циклическая полимеризация (тримеризация)

Тример метаналя получается при перегонке подкисленного раствора формальдегида:



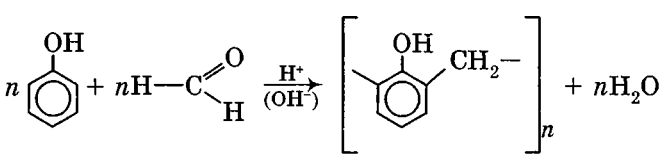
Триоксан
(триоксиметилен)

IV. Реакции поликонденсации

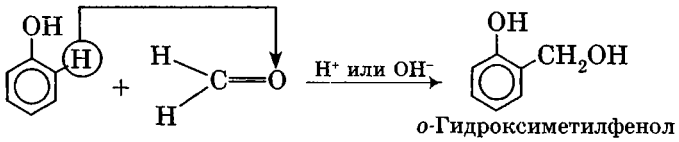
Ранее было дано определение реакций полимеризации. В этой теме мы впервые встречаемся с реакциями поликонденсации.

● **Реакции поликонденсации — это процессы образования высокомолекулярных веществ, в ходе которых соединение исходных мономерных молекул сопровождается выделением таких низкомолекулярных продуктов, как H_2O, HCl, NH_3 и т. д.**

В кислой или щелочной среде при нагревании формальдегид образует с фенолом высокомолекулярные продукты — фенолформальдегидные смолы различного строения:

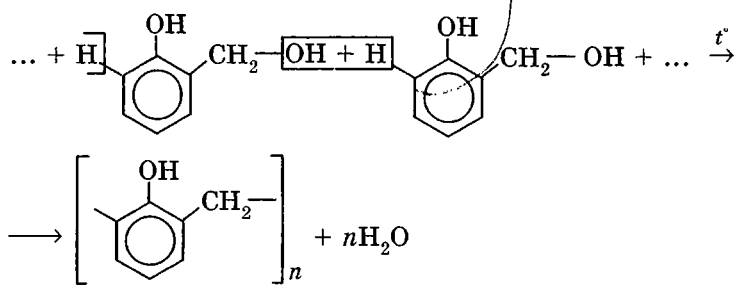


Вначале в присутствии катализатора происходит взаимодействие между молекулой формальдегида и молекулой фенола с образованием фенолоспирта:



о-Гидроксиметилфенол

При нагревании фенолоспирты конденсируются с образованием фенолформальдегидных полимеров:



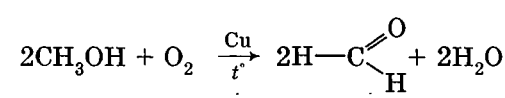
Фенолформальдегидные смолы используются для получения пластических масс (фенопластов).

Способы получения

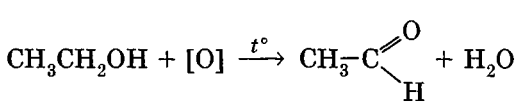
I. Общие методы получения

1. Окисление первичных спиртов:

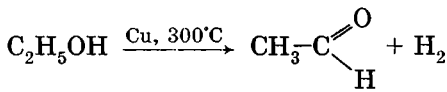
а) каталитическое



б) под действием окислителей ($K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ в кислой среде)

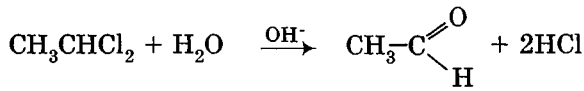


2. Каталитическое дегидрирование первичных спиртов:



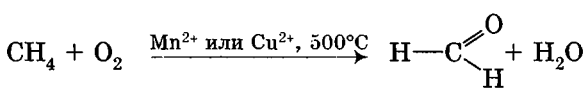
Этот способ получения объясняет суть названия «альдегид» (от лат. ***alcohol dehydrogenatus*** — спирт, от которого «отняли» водород).

3. Гидролиз дигалогеналканов, содержащих 2 атома галогена у первого углеродного атома:

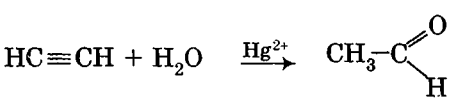


II. Специфические методы получения

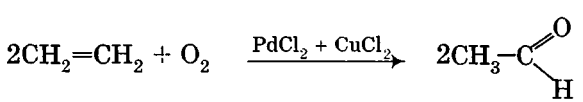
Формальдегид можно получить при каталитическом окислении метана:



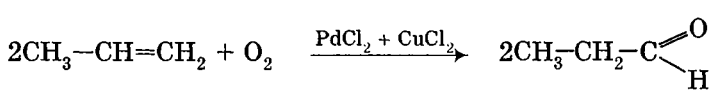
Ацетальдегид получают реакцией Кучерова:



или при каталитическом окислении этилена:

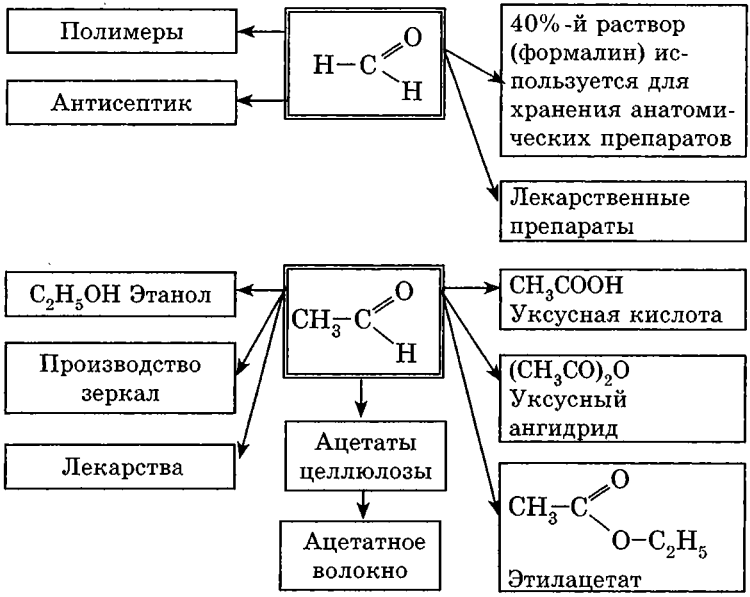


Данный способ в последнее время широко используется для промышленного получения ацетальдегида. Однако аналогично могут быть получены и другие альдегиды при окислении гомологов этилена, например:



Пропаналь

Применение важнейших альдегидов



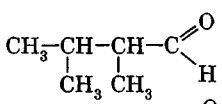
Вопросы для контроля

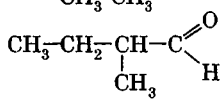
1. Что такое карбонильные соединения?
2. Чем отличаются альдегиды от кетонов?
3. Как классифицируют альдегиды по строению УВ радикала?
4. Какую общую формулу имеют насыщенные альдегиды?
5. Назовите пять первых членов гомологического ряда предельных альдегидов.
6. Какие виды изомерии возможны для альдегидов?
7. Как составляют названия альдегидов по международной номенклатуре?
8. Назовите изомеры бутаналя по международной номенклатуре.
9. Охарактеризуйте физические свойства альдегидов.
10. Чем отличается двойная связь карбонильной группы >C=O от двойной связи >C=C< в алкенах?
11. Какие реакции наиболее характерны для альдегидов?
12. Какие вещества образуются при гидрировании (восстановлении) альдегидов?
13. При взаимодействии с какими веществами альдегиды образуют полуацетали?
14. Какие вещества являются продуктами окисления альдегидов?

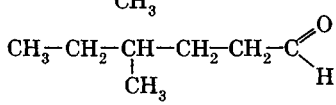
15. Какие реакции используются для качественного определения альдегидов?
16. Какие продукты могут образоваться в результате полимеризации формальдегида?
17. Что такое реакции поликонденсации? Какие продукты образуются в результате реакции поликонденсации формальдегида и фенола?
18. Какие важнейшие способы получения альдегидов вы знаете?
19. Что такое формалин и для чего он используется?

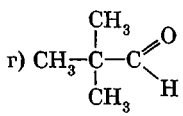
Задачи и упражнения для самостоятельной работы

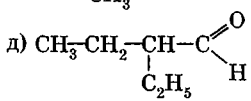
1. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:

а) 

б) 

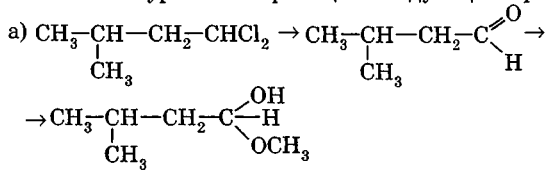
в) 

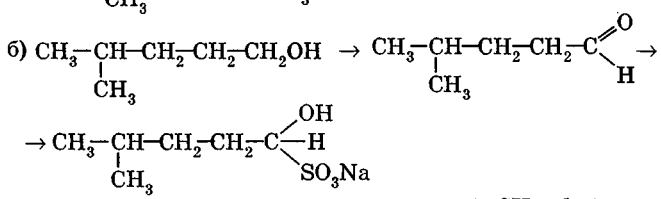
г) 

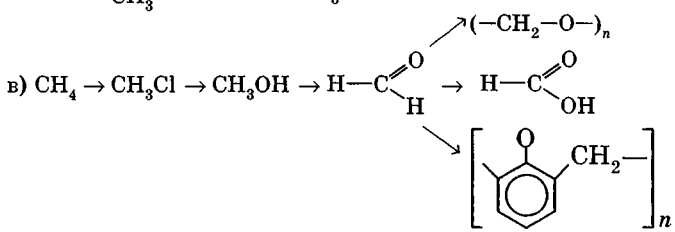
д) 

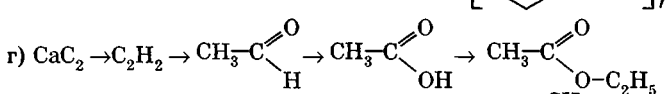
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) изомасляный альдегид; б) 2-метилпентаналь; в) 3,3-диметилгексаналь; г) 5,5-диметил-3-пропилгексаналь; д) 2,2,6-триметил-4-*трет*-бутилгептаналь; е) 4-изопропил-2,4-диметилгептаналь.
3. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов с молекулярной формулой $C_5H_{10}O$. Назовите альдегиды по международной номенклатуре.
4. Напишите структурные формулы альдегидов с молекулярной формулой $C_7H_{14}O$, содержащих главные цепи из пяти атомов углерода, и назовите их по международной номенклатуре.
5. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования: а) бутанола-1; б) бутанола-2; в) 2-метилбутанола-1; г) 2,4-диметилпентанола-1; д) 3-метилгексанола-1; е) 2-метилпентанола-3; ж) 4,4-диметилгексанола-3?
6. Окислением каких спиртов можно получить следующие альдегиды: а) 3-метилбутаналь; б) 3,4-диметилгексаналь?
7. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих дигалогенпроизводных: а) 1,1-дибром-3-метилпентан; б) 4,4-диметил-1,1-дихлорпентан; в) 1,1-дихлорпропан.
8. Напишите уравнение реакции получения 1-метоксипропанола-1 из пропионового альдегида.

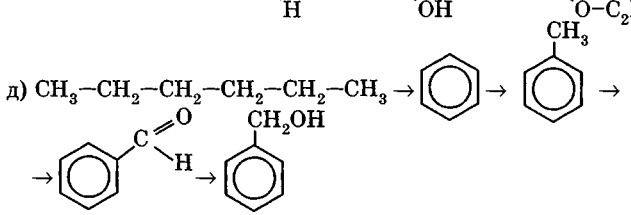
9. Напишите уравнения реакций получения бутаналя из хлорбутана.
10. Напишите уравнения реакций получения из ацетальдегида: а) этилена; б) этилацетата.
11. С помощью каких реакций можно отличить бутаналь от бутанола?
12. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

13. Какого состава соль образуется и какова ее концентрация в растворе, полученном при растворении в 76,8 мл 28%-го раствора КОН (ρ = 1,3 г/мл) продуктов сгорания 9,7 г пропионового альдегида?
14. Сколько граммов ацетальдегида образовалось при окислении этилового спирта (массовая доля выхода ацетальдегида — 75% от теоретического), если известно, что при взаимодействии такого же количества спирта с металлическим натрием выделилось 5,6 л водорода (н. у.)?

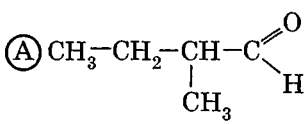
15. При окислении альдегида $C_nH_{2n}O$ аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г осадка и образовалась кислота, которая при кипячении с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты превратилась в 2,2 г соответствующего сложного эфира. Какова формула исходного альдегида, если последняя реакция протекает с выходом 50%?

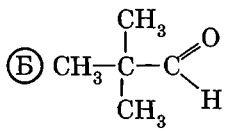
Тест № 19
по теме «Фенолы. Альдегиды»

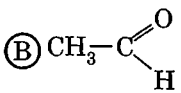
(Число правильных ответов — 13)

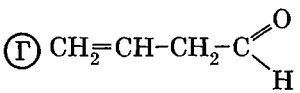
Вариант I

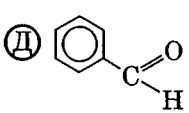
1. Какие из следующих веществ являются предельными альдегидами?

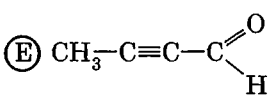




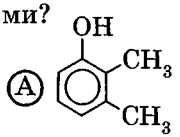


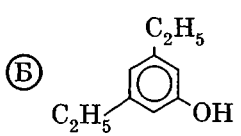


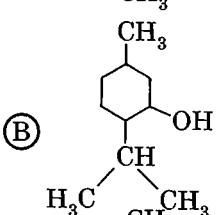


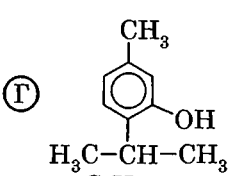


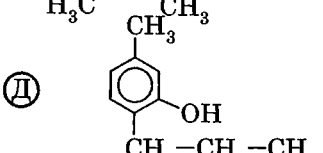
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

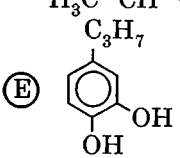




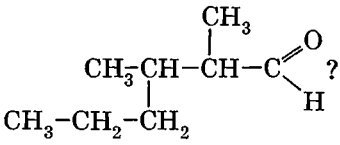








3. Как называется альдегид следующего строения:



Ⓐ 2,3-диметилгексаналь

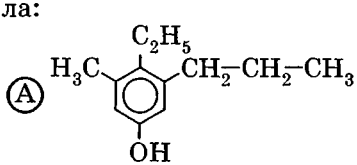
Ⓑ 2-метил-3-пропилбутаналь

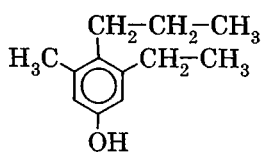
Ⓒ 3-метилгексаналь

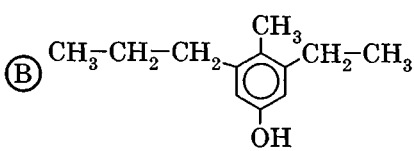
Ⓓ 3,3-диметилгексаналь

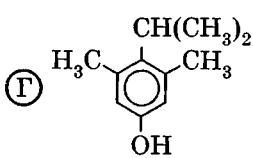
Ⓓ 2-метил-2-пропилбутаналь

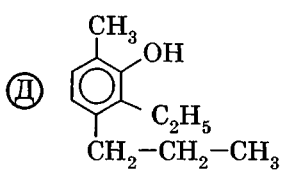
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 1-гидрокси-3-метил-4-пропил-5-этилбензола:

Ⓐ 

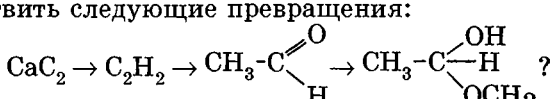
Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓓ 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:



Ⓐ O_2, Cu, t°

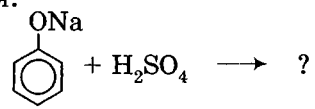
Ⓑ H_2,Ni

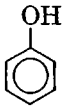
Ⓒ H_2O

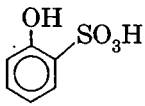
Ⓓ H_2O, Hg^{2+}

Ⓓ CH_3OH, H^+

6. Какие вещества образуются в результате следующего превращения:



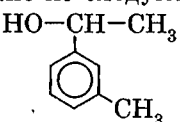
Ⓐ 

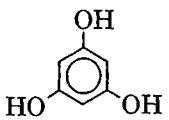
Ⓑ 

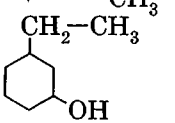
Ⓒ $NaHSO_4$ Ⓓ $NaOH$ Ⓔ H_2

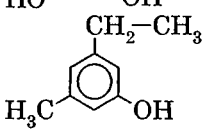
Вариант II

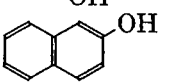
1. Какие из следующих веществ являются фенолами?

Ⓐ 

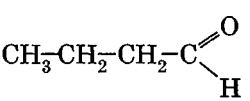
Ⓑ 

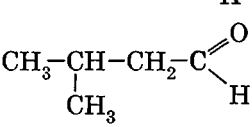
Ⓒ 

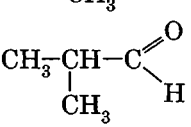
Ⓓ 

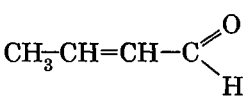
Ⓔ 

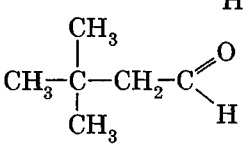
2. Какие из указанных соединений являются изомерами?

Ⓐ 

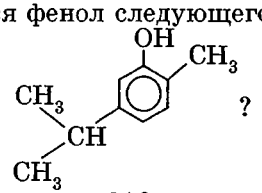
Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓔ 

3. Как называется фенол следующего строения:



Ⓐ 1-гидрокси-3-изопропил-6-метилбензол

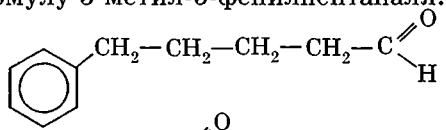
Ⓑ 1-гидрокси-5-изопропил-2-метилбензол

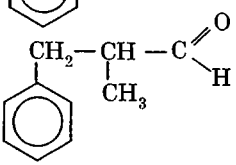
Ⓒ 1-гидрокси-5-пропил-2-метилбензол

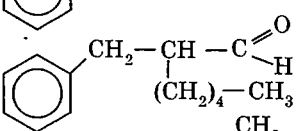
Ⓓ м-крезол

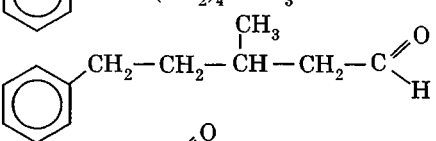
Ⓔ 5-изопропил-2-метилфенол

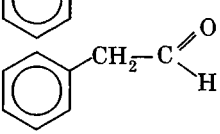
4. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 3-метил-5-фенилпентаналя:

Ⓐ 

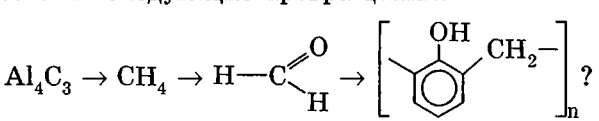
Ⓑ 

Ⓒ 

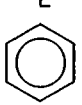
Ⓓ 

Ⓔ 

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

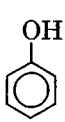


Ⓐ H_2O

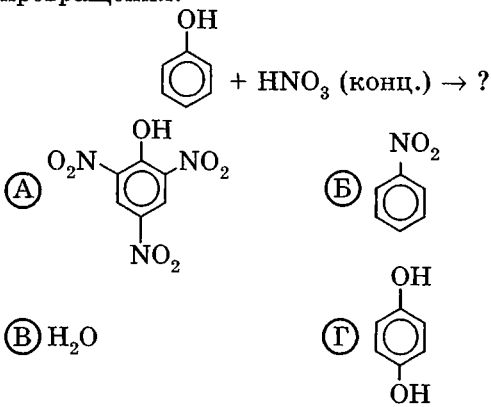
Ⓑ 

Ⓒ O_2, t°, Cu

Ⓓ Cu, t°

Ⓔ  , H^+

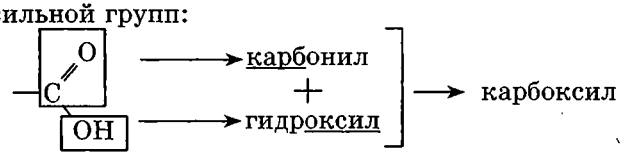
6. Какие вещества образуются в результате следующего превращения:



§ 10.4. Карбоновые кислоты

● **Карбоновые кислоты — это производные УВ, содержащие функциональную карбоксильную группу —COOH.**

Карбоксильная группа (карбоксил) — сложная функциональная группа, состоящая из карбонильной и гидроксильной групп:



Общая формула карбоновых кислот:

$R(-C(=O)-OH)_m$, где m — число карбоксильных групп,

определяющее **основность кислоты.**

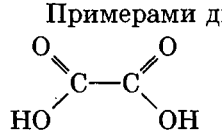
По **основности** кислоты делятся на:

— одноосновные (монокарбоновые), $m = 1$;

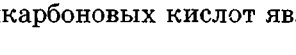
— двухосновные (дикарбоновые), $m = 2$;

— трехосновные (трикарбоновые), $m = 3$ и т. д.

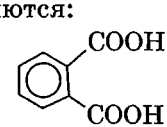
Примерами дикарбоновых кислот являются:



Щавелевая кислота



Глутаровая кислота



о-Фталевая кислота

В зависимости от **строения углеводородного радикала R** карбоновые кислоты делятся на:

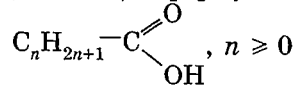
— предельные (насыщенные), R = алкил;

— непредельные (ненасыщенные) — производные непредельных УВ;

— ароматические — производные ароматических УВ.

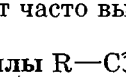
НАСЫЩЕННЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

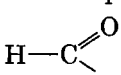
Наибольшее значение имеют насыщенные монокарбоновые кислоты, их общая формула:



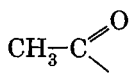
$$C_nH_{2n+1}-C(=O)-OH,\ n \geqslant 0$$

Важнейшие представители гомологического ряда этих кислот представлены в табл. 49. В этой таблице приведены названия кислот RCOOH и кислотных остатков RCOO–.

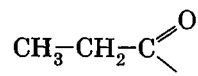
В структуре карбоновых кислот часто выделяют также **кислотные радикалы, или ацилы**  . Названия некоторых ацилов:



формил



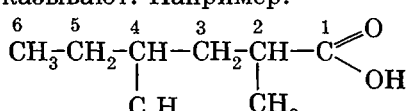
ацетил



пропионил

Номенклатура и изомерия

По международной заместительной номенклатуре название кислоты производят от названия соответствующего (с тем же числом атомов углерода) углеводорода с добавлением окончания **-овая** и слова **кислота**. Нумерацию цепи всегда начинают с атома углерода карбоксильной группы, поэтому в названиях положение группы —COOH не указывают. Например:



2-метил-4-этилгексановая кислота

При составлении названий кислот, имеющих сложное строение, иногда также используют тривиальные

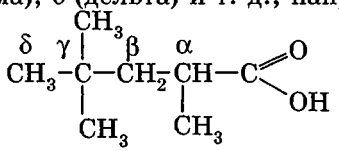
Таблица 49

Некоторые представители гомологического ряда насыщенных монокарбоновых кислот

n	Формула кислоты	Название кислоты		Название кислотного остатка $R-COO^-$	Продукты, в которых содержится кислота
		по международной номенклатуре	тривиальное		
0	H—COOH	Метановая	Муравьиная	Формиат	Выделения муравьев
1	CH_3—COOH	Этановая	Уксусная	Ацетат	Продукты окисления многих веществ
2	CH_3—CH_2—COOH	Пропановая	Пропионовая	Пропионат	Древесная смола
3	CH_3—$(CH_2)_2$—COOH	Бутановая	Масляная	Бутират	Сливочное масло
4	CH_3—$(CH_2)_3$—COOH	Пентановая	Валериановая	Валеринат	Валериана (трава)
5	CH_3—$(CH_2)_4$—COOH	Гексановая	Капроновая	Капронат	Сливочное масло, нефть
9	CH_3—$(CH_2)_8$—COOH	Декановая	Каприновая	Капринат	Кокосовое масло
15*	CH_3—$(CH_2)_{14}$—COOH	Гексадекановая	Пальмитиновая	Пальмитат	Жиры
17*	CH_3—$(CH_2)_{16}$—COOH	Октадекановая	Стеариновая	Стеарат	Жиры

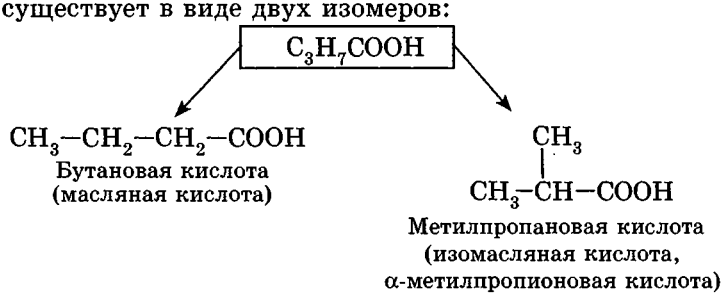
* Кислоты, содержащие более 10 атомов углерода, называют высшими карбоновыми кислотами

названия кислот, соответствующие наиболее длинной прямой цепи. В этом случае атомы углерода в прямой цепи обозначают греческими буквами, начиная с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой: α (альфа), β (бета), γ (гамма), δ (дельта) и т. д., например:



α, γ, γ-триметилвалериановая кислота

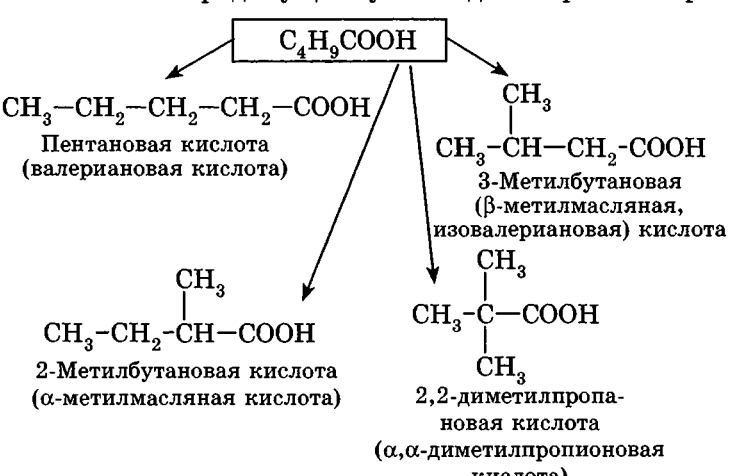
Внутри класса предельных монокарбоновых кислот возможна только изомерия углеродной цепи. Первые три члена гомологического ряда (HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH) изомеров не имеют. Четвертый член ряда существует в виде двух изомеров:



Бутановая кислота (масляная кислота)

Метилпропановая кислота (изомасляная кислота, α-метилпропионовая кислота)

Пятый член ряда существует в виде четырех изомеров:



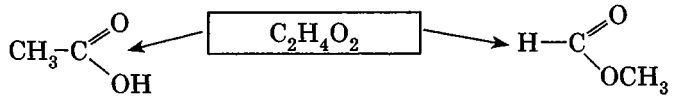
Пентановая кислота (валериановая кислота)

3-Метилбутановая (β-метилмасляная, изовалериановая) кислота

2-Метилбутановая кислота (α-метилмасляная кислота)

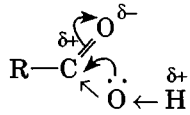
2,2-диметилпропановая кислота (α,α-диметилпропионовая кислота)

Монокарбоновые кислоты изомерны сложным эфирам карбоновых кислот; например:



Уксусная кислота — Метилформиат (сложный эфир)

Электронное строение



Карбоксильная группа содержит высокополяризованную карбонильную группу >C=O. Атом «C» карбонильной группы, имеющий частичный положительный заряд, оттягивает на себя электроны связи C—O. Неподеленная пара электронов атома кислорода гидроксильной группы взаимодействует с электронами π-связи карбонильной группы. Это приводит к большему оттягиванию электронов от атома «H» гидроксильной группы и увеличению полярности связи O—H по сравнению со спиртами, а также уменьшению положительного заряда на атоме «C» карбонильной группы кислот по сравнению с альдегидами. В результате свойства гидроксильной и карбонильной групп в карбоновых кислотах отличаются от свойств соответствующих групп в спиртах и альдегидах.

Во-первых, кислоты в отличие от спиртов диссоциируют с образованием ионов водорода H^+. Во-вторых, для кислот, в отличие от альдегидов, не характерны реакции присоединения по двойной связи >C=O.

Физические свойства

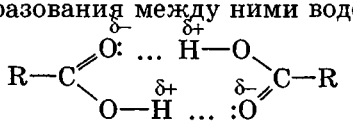
$HCOOH$ CH_3COOH ... $C_9H_{19}COOH$ $C_{10}H_{21}COOH$...

Жидкости — Твердые вещества

Смешиваются с водой во всех отношениях → Растворимость в воде уменьшается

→ t° кип. увеличивается

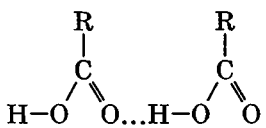
В твердом и жидком состояниях молекулы насыщенных монокарбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей:



Циклический димер

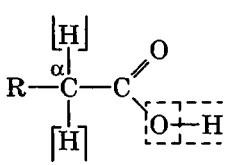
Водородная связь в кислотах сильнее, чем в спиртах, поэтому температуры кипения кислот больше температур кипения соответствующих спиртов.

В водных растворах кислоты образуют линейные димеры:



Химические свойства

Для насыщенных монокарбоновых кислот характерна высокая реакционная способность. Это определяется главным образом реакциями карбоксильной группы (разрыв связей О—Н и С—О), а также реакциями замещения атомов «Н» у α-углеродного атома:



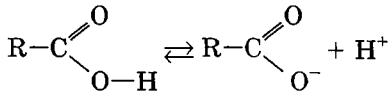
1. Реакции с разрывом связи О—Н

(кислотные свойства, обусловленные подвижностью атома водорода карбоксильной группы)

Предельные монокарбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот.

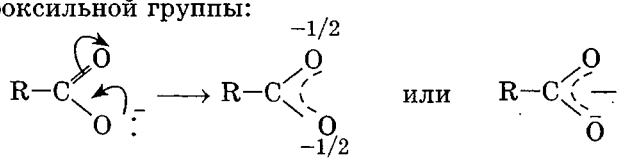
1. Диссоциация

В водных растворах монокарбоновые кислоты ведут себя как одноосновные кислоты: происходит их ионизация с образованием иона водорода и карбоксилат-иона:



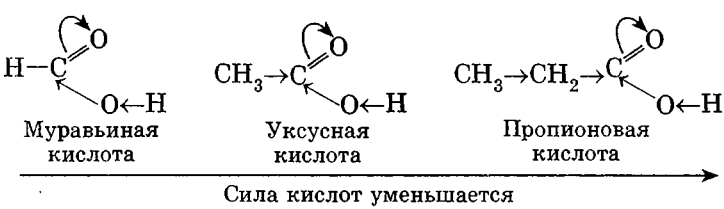
Карбоксилат-ион

Карбоксилат-ион построен симметрично, отрицательный заряд делокализован между атомами кислорода карбоксильной группы:



Делокализация стабилизирует карбоксилат-ион.

Карбоновые кислоты являются **слабыми кислотами.** Наиболее сильной в гомологическом ряду насыщенных кислот является муравьиная кислота, в которой группа —COOH связана с атомом водорода. Алкильные радикалы в молекулах следующих членов гомологического ряда обладают положительным индукционным эффектом (+I) и уменьшают положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы. Это в свою очередь ослабляет полярность связи O—H и тем в большей степени, чем больше УВ радикал. Поэтому в гомологическом ряду кислот их сила уменьшается с ростом числа атомов углерода в молекуле:



2. Образование солей:

а) взаимодействие с активными металлами:

$$2HCOOH + Mg \rightarrow \underset{\text{Формиат магния}}{(HCOO)_2Mg} + H_2\uparrow;$$

б) взаимодействие с основными оксидами:

$$2CH_3COOH + CaO \rightarrow \underset{\text{Ацетат кальция}}{(CH_3COO)_2Ca} + H_2O;$$

в) взаимодействие со щелочами (реакция нейтрализации):

$$CH_3CH_2COOH + KOH \rightarrow \underset{\text{Пропионат калия}}{CH_3CH_2COOK} + H_2O;$$

г) взаимодействие с аммиаком или гидроксидом аммония:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow \underset{\text{Ацетат аммония}}{CH_3COONH_4}$$

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O;$$

д) взаимодействие с солями более слабых кислот (карбонатами и гидрокарбонатами):

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{\text{Ацетат натрия}}{2CH_3COONa} + CO_2\uparrow + H_2O;$$

$$CH_3CH_2CH_2COOH + NaHCO_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Бутират натрия}}{CH_3CH_2CH_2COONa} + CO_2\uparrow + H_2O$$

II. Реакции с разрывом связи C—O
(замещение OH-грутшы)

1. Взаимодействие со спиртами с образованием сложных эфиров $R-C(=O)-OR'$ **(реакция этерификации):**

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3-C(=O)-OH} + C_2H_5OH \underset{}{\overset{\text{конц. } H_2SO_4,\ t^\circ}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Этилацетат}}{CH_3-C(=O)-OC_2H_5} + H_2O$$

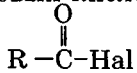
2. Взаимодействие с аммиаком с образованием амидов кислот

$$R-C(=O)-NH_2$$

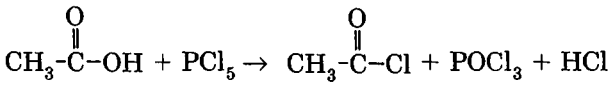
Амиды получают из карбоновых кислот и аммиака через стадию образования аммониевой соли, которую затем нагревают:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3-C(=O)-OH} + NH_3 \rightarrow CH_3-C(=O)-ONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ} \underset{\substack{\text{Ацетамид (этанамид, амид}\\ \text{уксусной кислоты)}}}{CH_3-C(=O)-NH_2}$$

3. Взаимодействие с галогенидами фосфора (PCl_5, PCl_3) или тионилхлоридом $SOCl_2$ с образованием галогенангидридов карбоновых кислот

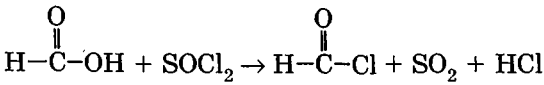


$$R-C(=O)-Hal:$$



$$CH_3-C(=O)-OH + PCl_5 \rightarrow CH_3-C(=O)-Cl + POCl_3 + HCl$$

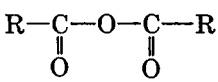
Ацетилхлорид



$$H-C(=O)-OH + SOCl_2 \rightarrow H-C(=O)-Cl + SO_2 + HCl$$

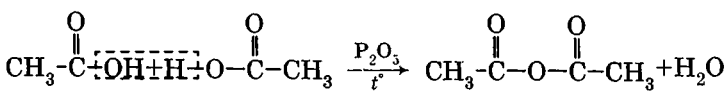
Формилхлорид

4. *Межмолекулярная дегидратация* карбоновых кислот с образованием ангидридов



Ангидриды представляют собой производные кислот, состоящие из двух соединенных через кислород кислотных радикалов (ацилов).

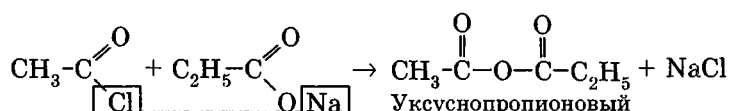
Ангидриды получают при пропускании паров кислот над водоотнимающим средством (P_2O_5):



$$CH_3-C(=O)-OH + H-O-C(=O)-CH_3 \xrightarrow[t^\circ]{P_2O_5} CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3 + H_2O$$

Уксусный ангидрид
(ангидрид уксусной кислоты)

Смешанные ангидриды карбоновых кислот можно получить при взаимодействии хлорангидрида одной кислоты и соли другой кислоты:



$$CH_3-C(=O)-Cl + C_2H_5-C(=O)-ONa \rightarrow CH_3-C(=O)-O-C(=O)-C_2H_5 + NaCl$$

Ацетилхлорид — Пропионат натрия

Уксуснопропионовый ангидрид

Аналогично можно получать ангидриды, содержащие остатки одной кислоты.

III. Реакции с разрывом связей C—H у α-углеродного атома
(реакции с участием радикала)

Атомы водорода у α-углеродного атома более подвижны, чем другие атомы водорода в радикале кислоты, и могут замещаться на атомы галогена с образованием α-галогенкарбоновых кислот:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3COOH} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{PCl_5,\ h\nu,\ t^\circ} \underset{\text{Монохлоруксусная кислота}}{ClCH_2COOH} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Дихлоруксусная кислота}}{Cl_2CHCOOH} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \underset{\text{Трихлоруксусная кислота}}{CCl_3COOH}$$

Особенности строения и свойств муравьиной кислоты

Муравьиная (метановая) кислота HCOOH по своему строению и свойствам отличается от остальных членов гомологического ряда предельных монокарбоновых кислот.

1. В отличие от других карбоновых кислот в молекуле муравьиной кислоты функциональная карбоксильная группа $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода. По этой причине, как уже было отмечено выше, муравьиная кислота является наиболее сильной кислотой по сравнению с другими членами своего гомологического ряда.
2. В молекуле муравьиной кислоты наряду с карбоксильной группой можно выделить также альдегидную группу:

$$\boxed{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-}OH$$

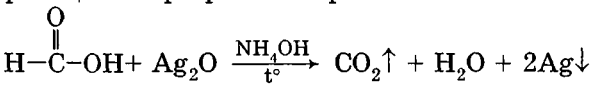
Поэтому муравьиная кислота вступает в реакции, характерные как для кислот (см. свойства предельных монокарбоновых кислот), так и для альдегидов. В частности, как и альдегиды, HCOOH проявляет восстанови-

тельные свойства. Муравьиная кислота легко окисляется до угольной кислоты:

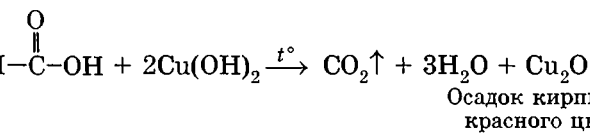


В роли окислителей могут выступать аммиачный раствор оксида серебра (I) Ag_2O и гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$. Таким образом, особенностью муравьиной кислоты является то, что для нее характерны качественные реакции на альдегиды:

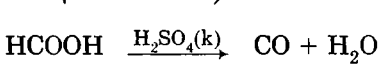
а) реакция «серебряного зеркала»:



б) реакция с гидроксидом меди (II):



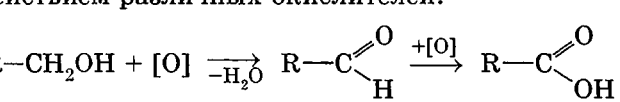
3. Специфическим свойством муравьиной кислоты является также ее способность разлагаться на оксид углерода (II) и воду под действием концентрированной серной кислоты (эта реакция — еще одно доказательство того, что H_2SO_4 является хорошим водоотнимающим агентом):



Способы получения предельных монокарбоновых кислот

I. Общие способы получения

1. *Окисление первичных спиртов и альдегидов* под действием различных окислителей:

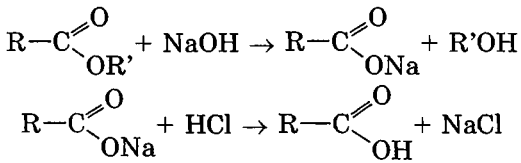


2. *Окисление алканов* кислородом воздуха (в присутствии катализаторов — солей марганца или при нагревании под давлением).

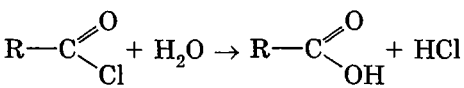
Обычно образуется смесь кислот. При окислении бутана единственным продуктом является уксусная кислота:

$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

3. *Омыление сложных эфиров* (т. е. их щелочной гидролиз):



4. *Гидролиз галогенангидридов кислот:*



II. Способы получения важнейших кислот

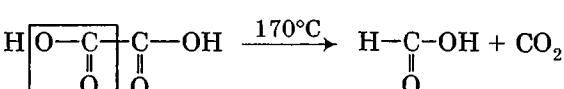
HCOOH

Муравьиную кислоту получают нагреванием под давлением гидроксида натрия и оксида углерода (II) и подкислением образующегося формиата натрия серной кислотой:

$$NaOH + CO \xrightarrow{t^\circ,\ P} \underset{\text{Формиат натрия}}{HCOONa}$$

$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$$

Муравьиная кислота образуется также при нагревании щавелевой кислоты:



Разложение карбоновых кислот, при котором они с выделением CO_2 теряют карбоксильную группу, называется **реакцией декарбоксилирования.**

CH_3COOH

1. Уксусную кислоту для пищевых целей получают уксуснокислым брожением жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво):

$$CH_3{-}CH_2OH + O_2 \xrightarrow[(\text{воздух})]{\text{Ферменты}} CH_3COOH + H_2O$$

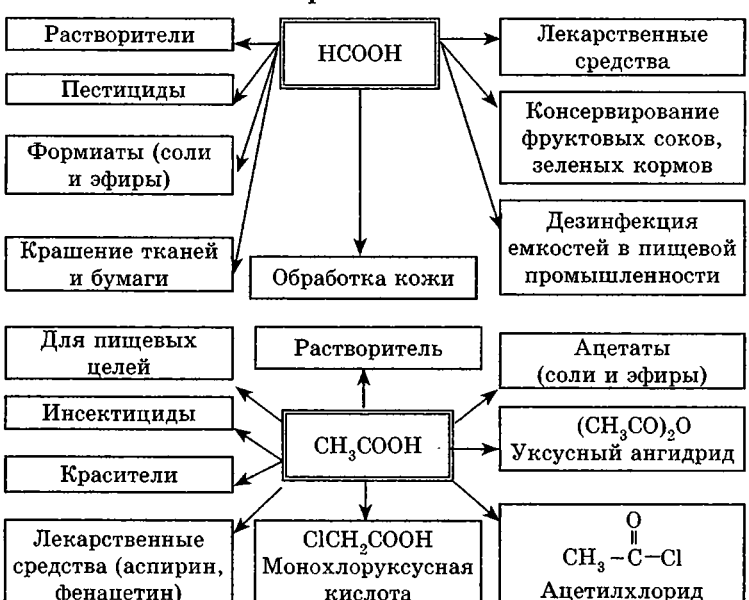
2. Синтетическую уксусную кислоту для химической промышленности получают различными методами:
   а) окислением бутана (см. выше);
   б) окислением ацетальдегида:

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}H + [O] \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH$$

   в) синтезом из метанола и оксида углерода (II);

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} CH_3COOH$$

Применение важнейших насыщенных монокарбоновых кислот

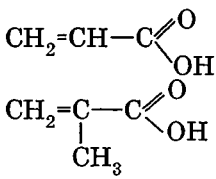


НЕНАСЫЩЕННЫЕ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ) МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Непредельные монокарбоновые кислоты — это производные алкенов, алкинов, алкадиенов и других ненасыщенных УВ. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями.

Важнейшие представители

Для ненасыщенных монокарбоновых кислот чаще всего используют тривиальные названия:

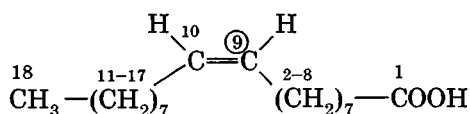


Акриловая (пропеновая) кислота;

Метакриловая (α-метилакриловая, 2-метилпропеновая) кислота

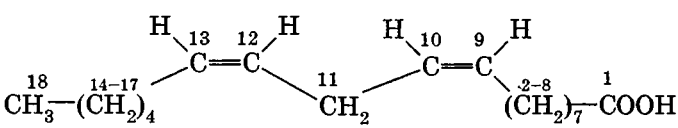
Важнейшими высшими непредельными карбоновыми кислотами являются:

Олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$



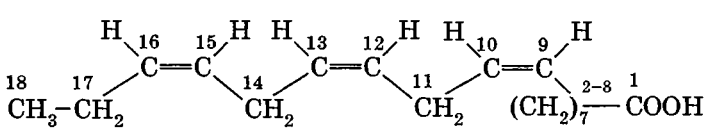
(цис-Октадецен-9-овая кислота)

Линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$



(*цис-цис*-Октадекадиен-9,12-овая кислота)

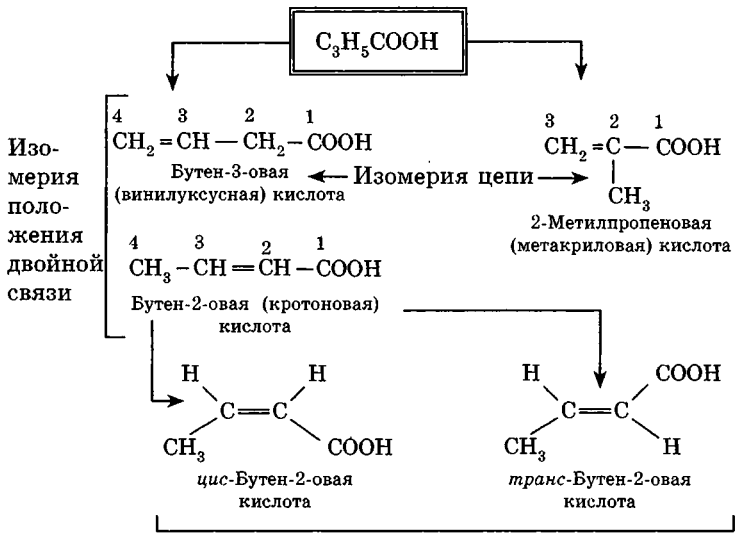
Линоленовая кислота $C_{17}H_{29}COOH$



(*цис, цис, цис*- Октадекатриен-9,12,15-овая кислота)

Изомерия

Для ненасыщенных кислот характерны такие же типы изомерии, как для непредельных УВ: изомерия цепи, изомерия положения двойных связей, *цис-транс*-изомерия; например:



цис-транс-Изомерия

Химические свойства

Химические свойства ненасыщенных монокарбоновых кислот обусловлены наличием в их молекулах карбоксильной группы и двойной связи. Реакции с участием карбоксильной группы — это реакции, характерные для всех карбоновых кислот: замещение атомов водорода в ОН-группе (кислотные свойства), замещение ОН-группы (этерификация, образование галогенангидридов и др.).

Реакции с участием двойных связей — это реакции углеводородного радикала.

Для УВ радикала ненасыщенных карбоновых кислот характерны реакции присоединения, окисления, полиме-

ризации. Наиболее важными из реакций присоединения являются гидрирование и присоединение галогенов:

$$CH_3-(CH_2)_7-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH + H_2 \xrightarrow{Ni}$$

Олеиновая кислота

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$$

Стеариновая кислота

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{13}{CH}=\overset{12}{CH}-CH_2-\overset{10}{CH}=\overset{9}{CH}-(CH_2)_7-COOH+2Br_2\rightarrow$$

Линолевая кислота

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_4-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_7-COOH$$

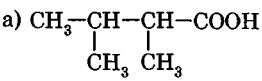
9,10,12,13-Тетрабромстеариновая кислота

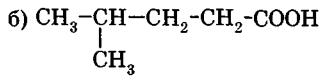
Вопросы для контроля

1. Что такое карбоновые кислоты?
2. Какие кислоты называются: а) монокарбоновыми; б) дикарбоновыми; в) трикарбоновыми?
3. Как классифицируют кислоты по строению УВ радикала?
4. Какие предельные монокарбоновые кислоты вы знаете?
5. Какой вид изомерии характерен для предельных монокарбоновых кислот? Назовите изомеры валериановой кислоты по международной номенклатуре.
6. Объясните, почему карбонильная группа в карбоновых кислотах менее реакционноспособна, чем в альдегидах и кетонах.
7. Каковы физические свойства предельных монокарбоновых кислот?
8. В каких реакциях проявляются кислотные свойства предельных одноосновных кислот?
9. Сравните свойства гидроксильной группы в этаноле, уксусной кислоте и феноле.
10. Какие реакции насыщенных монокарбоновых кислот идут с разрывом связи С—О?
11. Какие реакции протекают в участием УВ радикала насыщенных монокарбоновых кислот?
12. Каковы особенности строения и свойств муравьиной кислоты?
13. Каковы общие способы получения насыщенных монокарбоновых кислот?
14. Как получают муравьиную кислоту, уксусную кислоту?
15. Назовите важнейшие представители ненасыщенных монокарбоновых кислот.
16. Какие реакции характерны для ненасыщенных монокарбоновых кислот?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

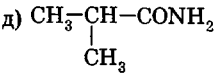
1. Назовите следующие соединения по международной номенклатуре:

а) 

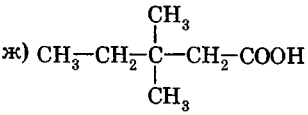
б) 

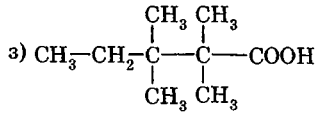
в) CF_3COOH

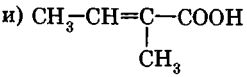
г) $CH_3CH_2COOC_2H_5$

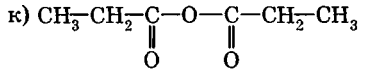
д) 

е) CH_3-CH_2-COCl

ж) 

з) 

и) 

к) 

2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3,4-диметилпентановая кислота; б) 5,5-диметилгексановая кислота; в) 3-этилпентановая кислота; г) 2-изопропилпентановая кислота; д) 3-метилбутен-2-овая кислота; е) метиловый эфир изомасляной кислоты; ж) этилформиат; з) бромангидрид 2-метилпропановой кислоты; и) 2,3-диметилбутанамид; к) пропионилхлорид.
3. Напишите структурные формулы кислот с молекулярной формулой $C_5H_{10}O_2$ и назовите их по международной номенклатуре.
4. Напишите структурные формулы кислот с молекулярной формулой $C_7H_{14}O_2$, содержащих главные цепи из пяти и шести атомов углерода. Назовите кислоты по международной номенклатуре.
5. Какие кислоты получаются при окислении следующих веществ: а) изобутиловый спирт; б) 3-метилбутаналь; в) пропиловый спирт?
6. Напишите уравнения реакций получения изомасляной кислоты, используя реакции окисления этиленового УВ, спирта, альдегида.
7. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты из бромпропана.
8. Расположите следующие соединения в порядке увеличения кислотных свойств: а) угольная кислота; б) фенол; в) этанол; г) дихлоруксусная кислота; д) пропионовая кислота; е) трифторуксусная кислота; ж) трихлоруксусная кислота; з) уксусная кислота.

9. Напишите уравнения реакций получения масляной кислоты из бромбутана и уравнения реакций полученной кислоты: а) с аммиаком при нагревании; б) с хлоридом фосфора (V); в) с этиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 (конц.).
10. Напишите уравнения реакций получения из 3-метилбутановой кислоты: а) амида; б) хлорангидрида; в) ангидрида; г) этилового эфира.
11. Напишите уравнения получения этилацетата из ацетилена, используя его в качестве единственного органического вещества.
12. Напишите уравнения реакций получения ацетамида из метилового спирта и неорганических реагентов.
13. Напишите уравнения реакций, отличающих муравьиную кислоту от других органических кислот.
14. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[PdCl_2+CuCl_2]{+O_2} X_1 \xrightarrow[t^\circ]{[O]} X_2 \xrightarrow{+SOCl_2} X_3 \xrightarrow{+HCOONa} X_4$

б) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow[OH^-,\ t^\circ]{+H_2O} X_1 \xrightarrow{+[O]} X_2 \xrightarrow{+[O]}$

$\longrightarrow X_3 \xrightarrow{+NH_3} X_4 \xrightarrow{\ell} X_5$

в) $CH_3COOH \to ClCH_2-COOH \to Cl_2CH-COOH \to Cl_3C-COOH \to$
$\to Cl_3C-COONa$

г) $C_2H_6 \to C_2H_5I \to C_2H_5OH \to CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-H \to CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-OH \to$

$\to CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-NH_2$

д) $C_2H_2 \to C_2H_4 \to C_2H_5OH \to C_3H_7-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-OC_2H_5$

15. На нейтрализацию предельной органической карбоновой кислоты массой 4,8 г потребовался раствор объемом 16,95 мл (ρ = = 1,18 г/мл) с массовой долей КОН 22,4%. Определите формулу кислоты.
16. При окислении предельного одноатомного спирта А получена с выходом 80% кислота Б с тем же числом атомов углерода. При действии на кислоту Б избытка металлического цинка выделилось 4,48 л водорода. Какая кислота и в каком количестве была получена и сколько и какого спирта потребовалось для реакции, если при дегидратации спирта А образуется изобутилен?

Тест № 20
по теме: «Карбоновые кислоты»

(Число правильных ответов — 11)

Вариант I

1. Какие из следующих соединений относятся к непредельным монокарбоновым кислотам?

Ⓐ $CH_2=CH-COOH$ Ⓑ $HOOC-CH=CH-COOH$

Ⓑ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ Ⓖ $HC\equiv C-COOH$

2. Как называется кислота следующего строения:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH\ ?$$

Ⓐ 1,2-диметилбутановая Ⓑ 2,3-диметилбутановая

Ⓑ 2,3-диметилгексановая Ⓖ α, β-диметилмасляная

3. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 2-метилбутановой кислоты:

Ⓐ $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ Ⓑ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COOH$

Ⓑ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$ Ⓖ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-COOH$

4. С какими из указанных веществ взаимодействует муравьиная кислота?

Ⓐ CO_2 Ⓑ $Ag_2O + NH_4OH$

Ⓑ H_2O Ⓖ $CaCO_3$

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}} \rightarrow CH_3-CH_2-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}\ ?$$

Ⓐ NH_3, t° Ⓑ HNO_3 Ⓒ O_2, кат. Ⓓ NH_3

6. Укажите вещества, которые образуются в результате следующего превращения: $CH_3–CH_2–COOH + NaOH\rightarrow$

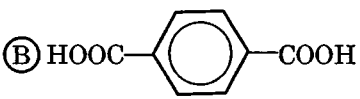
Ⓐ $CH_3–CH_2–COONa$ Ⓑ H_2

Ⓒ H_2O Ⓓ Na

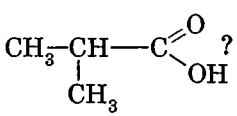
Вариант II

1. Какие из следующих соединений относятся к дикарбоновым кислотам?

Ⓐ $CH_2=CH–COOH$ Ⓑ $HOOC–COOH$

Ⓒ  Ⓓ $CH_3–COOH$

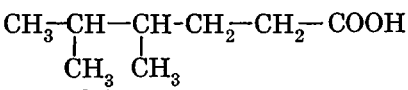
2. Как называется кислота следующего строения:

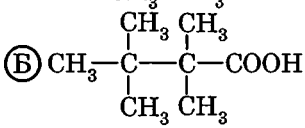


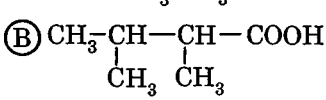
Ⓐ н-бутановая Ⓑ 2-метилпропановая

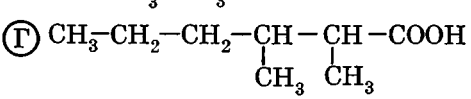
Ⓒ изомасляная Ⓓ 2-метилбутановая

3. Найдите среди приведенных структурных формул формулу 2,3-диметилгексановой кислоты:

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

4. С какими из указанных веществ взаимодействует олеиновая кислота?

Ⓐ K_2SO_4 Ⓑ H_2 Ⓒ P_2O_5 Ⓓ KOH

5. Какие из указанных реагентов и условий и в какой последовательности нужно использовать, чтобы осуществить следующие превращения:

$$HCOONa \rightarrow HCOOH \rightarrow HCOONa?$$

Ⓐ H_2 Ⓑ NaOH Ⓒ H_2SO_4 Ⓓ NaCl

6. Укажите вещества, которые образуются в результате следующего превращения:

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$$

Ⓐ HCl

Ⓑ $CH_3-C(=O)-Cl$

Ⓒ $CH_2Cl-C(=O)-OH$

Ⓓ HOCl

§ 10.5. Сложные эфиры. Жиры

● **Сложные эфиры — это вещества, которые образуются в результате взаимодействия органических или кислородсодержащих неорганических кислот со спиртами (реакции этерификации).**

Например:

$$CH_3-C(=O)-OH + C_2H_5-O-H \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_3-C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O$$

Уксусная кислота; Этанол; Уксусноэтиловый эфир (этилацетат)

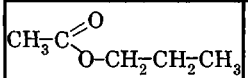
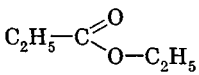
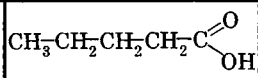
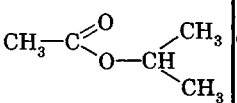
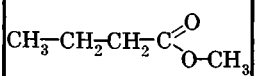
$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightleftarrows C_2H_5-O-NO_2 + H_2O$$

Этанол; Азотная кислота; Этиловый эфир азотной кислоты (этилнитрат)

Общая формула сложных эфиров одноатомных спиртов и монокарбоновых кислот: $R-C(=O)-OR_1$, где R и R_1 — углеводородные радикалы (исключение — эфиры муравьиной кислоты $H-C(=O)-OR_1$).

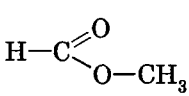
Изомерия

Рассмотрим на примере $C_5H_{10}O_2$:

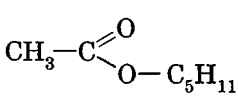
Структурная изомерия		Межклассовая изомерия
цепи	положения группы $-C(=O)-O-$	
 Пропилацетат	 Этилпропионат	 н-Пентановая кислота и ее изомеры
 Изопропилацетат	 Метилбутират	(сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам)

Номенклатура

Названия сложных эфиров образуются из названий соответствующих кислот или кислотных остатков и названий алкильных радикалов, входящих в состав спиртов:



Метиловый эфир муравьиной кислоты (муравьинометиловый эфир, метилформиат, метилметаноат)



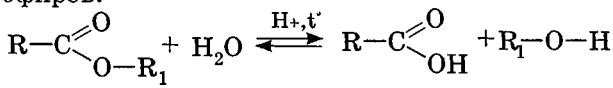
Амиловый эфир уксусной кислоты (уксусноамиловый эфир, амилацетат, пентилэтаноат)

Физические свойства

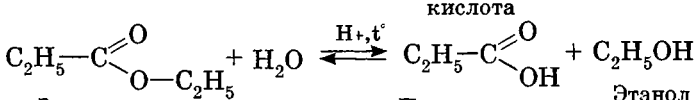
Простейшие по составу сложные эфиры карбоновых кислот — бесцветные легкокипящие жидкости с фруктовым запахом; высшие сложные эфиры — воскообразные вещества (пчелиный воск), все сложные эфиры в воде растворяются плохо.

Химические свойства

Гидролиз — важнейшее химическое свойство сложных эфиров:



Сложный эфир — Карбоновая кислота — Спирт

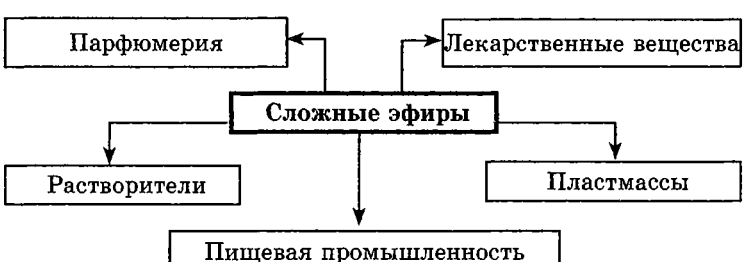


Этилпропионат — Пропионовая кислота — Этанол

Эти реакции противоположны реакциям этерификации.

Ионы водорода катализируют как прямую, так и обратную реакции. Для смещения реакции в сторону образования эфира можно «связать» образующуюся воду водоотнимающим средствам (например, конц. H_2SO_4). В том случае, когда необходимо провести гидролиз эфира, реакцию иногда проводят в присутствии щелочи, которая позволяет «связать» образующуюся кислоту.

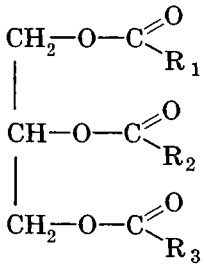
Применение



ЖИРЫ (ТРИГЛИЦЕРИДЫ)

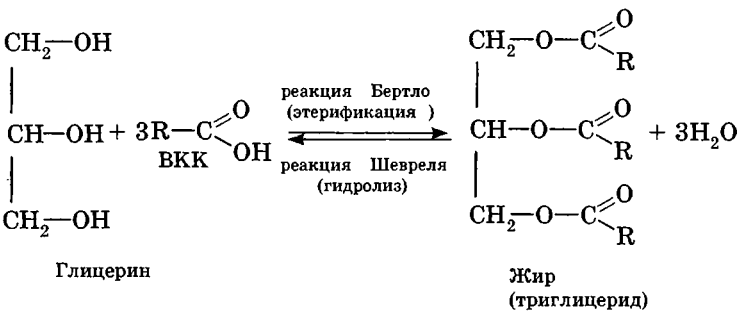
● **Жиры — это смесь сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот (ВКК).**

Состав жиров установил в 1811 г. французский ученый Э. Шеврель, нагревая жир с водой в щелочной среде. Общая формула жира:



где R_1, R_2, R_3 — углеводородные радикалы (могут быть одинаковые или разные), содержащие от 3 до 25 атомов углерода.

Французский химик М. Бертло в 1854 г. осуществил обратную реакцию и впервые синтезировал жир:



Глицерин

Жир
(триглицерид)

Наиболее важные ВКК, входящие в состав жиров.

Насыщенные кислоты		Ненасыщенные кислоты	
Эмпирическая формула ВКК	Название кислоты	Эмпирическая формула ВКК	Название кислоты
$C_{15}H_{31}COOH$	пальмитиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	олеиновая
$C_{17}H_{35}COOH$	стеариновая	$C_{17}H_{31}COOH$	линолевая
		$C_{17}H_{29}COOH$	линоленовая

Физические свойства

Жиры (триглицериды) — вязкие жидкости или твердые вещества, легче воды; в воде не растворяются, но растворяются в органических растворителях (бензине, бензоле и др.).

Классификация

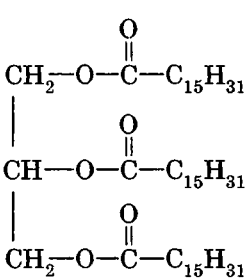
Чем больше в жирах содержание ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жиров.

Агрегатное состояние жиров	Различия в химическом строении	Происхождение жиров	Исключения
Твердые жиры	Содержат остатки насыщенных ВКК	Животные жиры	Рыбий жир (жидк.)
Смешанные жиры	Содержат остатки насыщенных и ненасыщенных ВКК		
Жидкие жиры (масла)	Содержат остатки ненасыщенных ВКК	Растительные жиры	Кокосовое масло (тверд.)

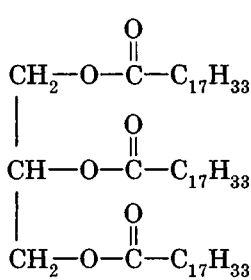
Номенклатура

Существуют различные способы составления названий жиров. Согласно тривиальной номенклатуре, глицериды называют, добавляя окончание *-ин* к сокращенному названию кислоты и приставку, показывающую, сколько гидроксильных групп в молекуле глицерина проэтерифицировано. Например, *тристеарин* — это жир, представляющий собой сложный эфир, молекула которого состоит из остатка глицерина и трех остатков стеариновой кислоты.

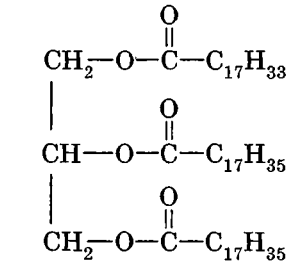
Рассмотрим номенклатуру жиров на некоторых примерах:



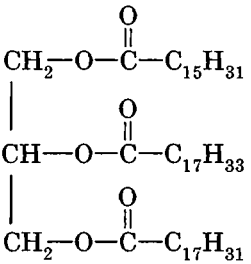
Эфир глицерина и пальмитиновой кислоты; трипальмитат глицерина; трипальмитин



Эфир глицерина и олеиновой кислоты; триолеат глицерина; триолеин



Эфир глицерина, олеиновой и стеариновой кислот; олеодистеарат глицерина; олеодистеарин



Эфир глицерина и пальмитиновой, олеиновой и линолевой кислот; пальмитоолеолинолеин

Химические свойства

I. Гидролиз

В зависимости от условий гидролиз бывает:

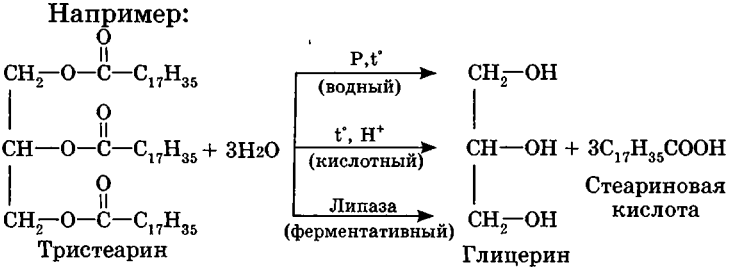
— *водный* (без катализатора, при высоких t° и Р);

— *кислотный* (в присутствии кислоты в качестве катализатора);

— *ферментативный* (происходит в живых организмах);

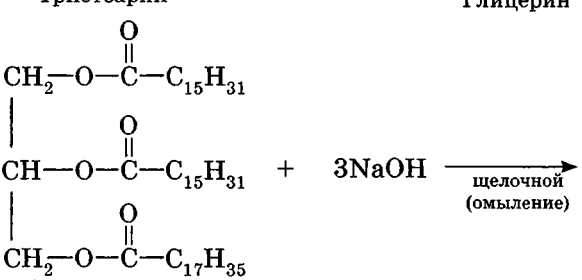
— *щелочной* (под действием щелочей).

Например:

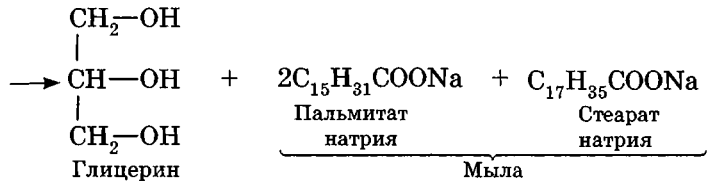


Тристеарин

Глицерин



Дипальмитостеарин



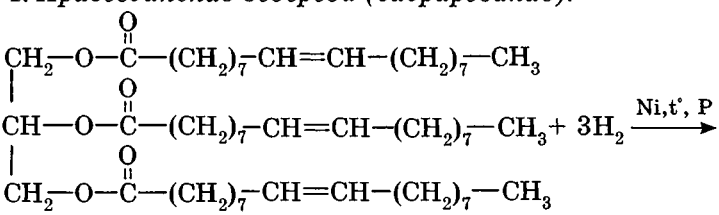
Мыла́ — натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот (см. § 10.6).

Натриевые соли являются основным компонентом твердого мыла, калиевые соли — жидкого мыла.

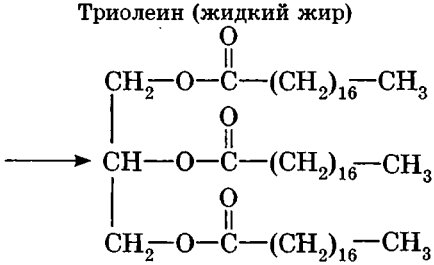
II. Реакция присоединения

(для жидких ненасыщенных жиров)

1. Присоединение водорода (гидрирование):



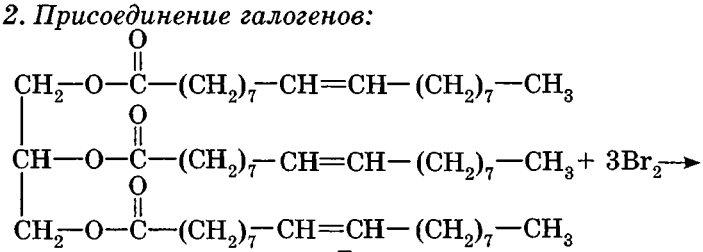
Триолеин (жидкий жир)



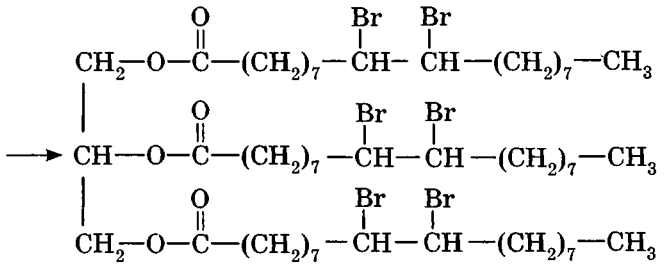
Тристеарин (твердый жир)

Гидрированный жир используется в производстве маргарина.

2. Присоединение галогенов:



Триолеин



9,10-Гексабромтристеарин

Бромная вода в результате этой реакции обесцвечивается.

III. Реакции окисления и полимеризации
(для жидких ненасыщенных жиров)

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот (высыхающие масла), под действием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются.

Функции жиров в организме

1. Энергетическая (при полном расщеплении 1 г жира до CO_2 и H_2O освобождается 38,9 кДж энергии).
2. Структурная (жиры — важный компонент каждой клетки).
3. Защитная (жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы).

Вопросы для контроля

1. Что такое сложные эфиры?
2. Что такое реакция этерификации?
3. Какие виды изомерии характерны для сложных эфиров карбоновых кислот?
4. Назовите важнейшие области применения сложных эфиров.
5. Что такое жиры?
6. Какое различие существует в строении твердых и жидких жиров?
7. Назовите важнейшие ВКК, входящие в состав жиров.
8. Как можно классифицировать жиры?
9. Каковы химические свойства жиров?
10. Что такое мыла?
11. Какова роль жиров в живых организмах и где они используются?

Вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения реакций, осуществленных Шеврелем и Бертло.

2. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров и кислоты, имеющих состав $C_3H_6O_2$. Назовите эти вещества по международной номенклатуре.

3. Напишите уравнения реакций этерификации между: а) уксусной кислотой и 3-метилбутанолом-1; б) масляной кислотой и пропанолом-1. Назовите эфиры.

4. Напишите уравнения реакций синтеза жиров из: а) пальмитиновой кислоты и глицерина; б) линолевой кислоты и глицерина. Назовите полученные жиры.

5. Составьте уравнения реакций получения: а) триолеина; б) пальмитодистеарина; в) олеолинолеопальмитина; г) триглицерида масляной кислоты.

6. Какие из следующих глицеридов входят в состав твердых жиров: а) диолеолинолеин; б) тристеарин; в) триолеин; г) трипальмитин; д) трилинолеин? Напишите структурные формулы этих глицеридов.

7. Напишите уравнения реакций всех типов гидролиза следующих жиров: а) диолеостеарина; б) трилинолеина; в) тристеарина; г) трипальмитина. Назовите продукты реакций.

8. Для полного гидролиза 1,76 г сложного эфира одноосновной карбоновой кислоты и одноатомного спирта потребовалось 0,02 моль NaOH. Определите молекулярную массу эфира и его молекулярную формулу. Напишите структурные формулы всех изомеров этого состава и назовите их.

9. Из каких кислот и спиртов могут быть получены следующие сложные эфиры: а) $HCOOC_2H_5$; б) $CH_3(CH_2)_3COOCH_3$; в) $C_6H_5COOCH(CH_3)_2$? Напишите уравнения реакций.

10. Что происходит с подсолнечным маслом, находящимся продолжительное время в открытом сосуде?

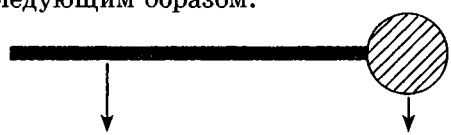
11. Сколько граммов жира (триолеина) было взято, если для гидрирования образовавшейся в результате его гидролиза кислоты потребовалось 13,44 л водорода (н. у.)?

12. На омыление 5,6 г смеси этиловых эфиров уксусной и муравьиной кислот потребовалось 25,6 мл раствора с массовой долей NaOH 10% ($\rho = 1{,}08$ г/мл). Найти массовые доли эфиров в смеси.

§ 10.6. Понятие о поверхностно-активных веществах (ПАВ). Мыла. Синтетические моющие средства

Органические вещества, снижающие поверхностное натяжение вследствие адсорбции на границе раздела фаз, называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ).** Поверхностно-активные вещества имеют **дифильное строение,** т. е. состоят из полярной группы (—COOH, —COONa, —SO_3Na, —OH, —NH_2 и др.) и неполярного углеводородного радикала C_{10}—C_{18} (обычно линейного строения).

Схематически строение молекулы ПАВ можно показать следующим образом:



УВ радикал (C_{10}—C_{18}) *(гидрофобная часть ПАВ)*

Полярная группа *(гидрофильная часть ПАВ)*

УВ радикал обладает поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (газ, углеводородная жидкость, жир, неполярная поверхность твердого тела) и выталкивается из полярной среды. В водном растворе ПАВ на границе с воздухом образуется адсорбционный слой с УВ радикалами, ориентированными в сторону воздуха. Концентрация ПАВ в этом слое выше, чем в объеме жидкости, поэтому ПАВ снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом.

Распределение молекул ПАВ на поверхности воды показано схематически на рис. 31.

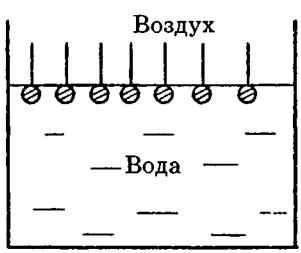
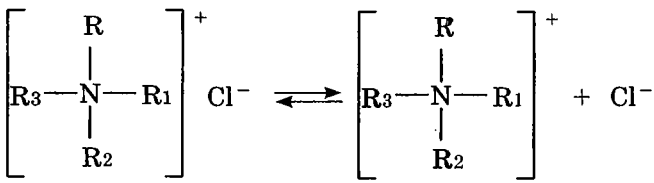


Рис. 31. Ориентация молекул ПАВ на границе вода—воздух

Уменьшение поверхностного натяжения воды увеличивает ее смачивающую способность и моющее действие.

По характеру гидрофильных и гидрофобных групп ПАВ можно разделить на 3 группы: **анионоактивные** (анионные), **катионоактивные** (катионные), **неионогенные.**

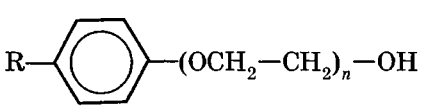
В катионных ПАВ поверхностную активность в водных растворах обеспечивают большие органические катионы. К катионным ПАВ относятся аминосоединения, аммониевые, сульфониевые и фосфониевые соединения. Наиболее известными являются соли четырехзамещенного аммония, диссоциирующие в водных растворах следующим образом:



Соль четырехзамещенного аммония — Активный катион

где R — углеводородный радикал, содержащий 12–18 углеродных атомов, а R_1, R_2, R_3 — короткие радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$).

Неионогенные ПАВ в водных растворах не диссоциируют на ионы. Такими веществами могут быть, например, соединения типа:



Наиболее часто используемыми в промышленности и в быту являются анионоактивные ПАВ. В водных растворах этих ПАВ носителем поверхностно-активных свойств являются длинноцепочные анионы. Катионы влияют лишь на растворимость этих веществ.

К анионоактивным ПАВ относятся, в частности, давно используемые в качестве моющих средств мыла.

Мыла — это соли высших жирных кислот (C_{10}—C_{18}). Мыла делятся на растворимые в воде (натриевые, калиевые, аммониевые) и нерастворимые (металлические мыла — соли Ca, Mg, Ba, Pb, Ni, Mn, Al и др.). Растворимость мыл в воде зависит от характера катиона: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

Жидкие калиевые мыла и твердые натриевые мыла получают растворением высших алифатических кислот в водных растворах едких щелочей:

$$\underset{\text{Стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH} + NaOH \rightarrow \underset{\text{Стеарат натрия (твердое мыло)}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O$$

$$C_{17}H_{35}COOH + KOH \rightarrow \underset{\text{Стеарат калия (жидкое мыло)}}{C_{17}H_{35}COOK} + H_2O$$

Моющее действие (т.е. способность моющих средств и их растворов удалять с отмываемых поверхностей прилипшие частицы грязи и переводить их во взвешенное состояние в виде эмульсий и суспензий) мыл в жесткой воде сильно падает вследствие образования нерастворимых кальциевых и магниевых мыл:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow \underset{\text{Кальциевое мыло (стеарат кальция)}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca}\downarrow + 2NaCl$$

Растворение мыла в воде сопровождается частичным гидролизом с образованием высшей кислоты и щелочи, которая оказывает вредное действие на многие ткани:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \rightleftarrows C_{17}H_{35}COOH + NaOH.$$

Синтетические моющие средства (СМС) — **детергенты** — не обладают отмеченными недостатками, характеризуются более высокой моющей способностью, доступностью сырья для их производства. Основой СМС являются синтетические ПАВ. Это могут быть и катионоактивные, и неионогенные ПАВ. Однако главным компонентом большинства СМС являются анионоактивные синтетические ПАВ. Рассмотрим важнейшие из них.

Алкилсульфонаты RSO_3Na обладают высокой эмульгирующей и смачивающей способностью.

Способы получения

1. Сульфохлорирование предельных УВ (C_{12}—C_{16}) с последующим омылением алкилсульфохлорида:

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Алкилсульфохлорид}}{R{-}SO_2{-}Cl} + HCl$$

$$RSO_2Cl + 2NaOH \rightarrow R{-}SO_2{-}ONa + NaCl + H_2O.$$

2. Сульфоокисление предельных УВ и нейтрализация полученной алкансульфокислоты:

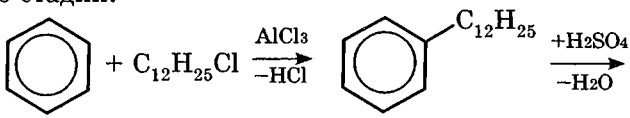
$$2R{-}H + 2SO_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Алкансульфокислота}}{2R{-}SO_2{-}OH}$$

$$RSO_2OH + NaOH \rightarrow R{-}SO_2{-}ONa + H_2O.$$

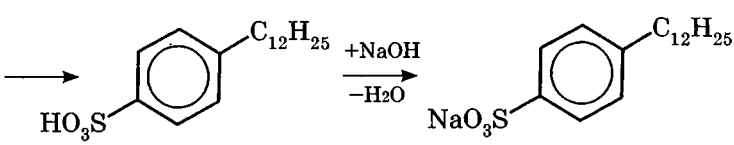
3. Присоединение гидросульфита натрия к алкенам:

$$R{-}CH{=}CH_2 + NaHSO_3 \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}SO_3Na.$$

Алкиларилсульфонаты химически устойчивы, сравнительно дешевы и эффективны. Синтез осуществляется в две стадии:



Додецилбензол



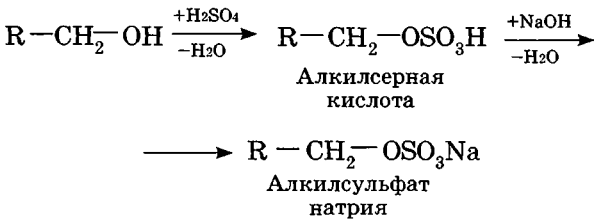
n-Додецилбензолсульфокислота

n-Додецилбензолсульфонат натрия

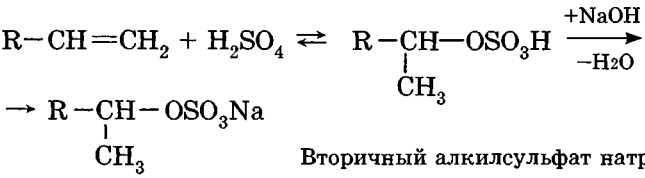
Алкилсульфаты $R{-}O{-}SO_2{-}ONa$ дают обильную пену.

Способы получения

1. Этерификация высших алифатических спиртов серной кислотой с последующей нейтрализацией образующихся кислых сложных эфиров:



2. Присоединение H_2SO_4 к алкенам и нейтрализация образовавшихся кислот:



СМС очень медленно разлагаются, вредные результаты их воздействия на природу и живые организмы непредсказуемы. Перевод ПАВ в пену, адсорбция активным углем, нейтрализация катионактивными веществами и др. недостаточно эффективны и очень дороги. Поэтому предпочтительна очистка сточных вод от ПАВ в отстойниках и в естественных условиях (в водоемах) путем биологического окисления под действием гетеротрофных бактерий, которые входят в состав активного ила. Процесс идет до превращения органических веществ в углекислый газ и воду. При биохимической очистке окисление ведется в присутствии ферментов. Микробиологический метод основан на использовании высокоактивных культур микроорганизмов. Получены штаммы бактерий, разрушающих алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты и др.

Вопросы для контроля

1. Что такое ПАВ?
2. Какое строение имеют молекулы ПАВ? Какая часть молекулы ПАВ растворяется в водной среде?
3. На какие типы делятся ПАВ по характеру гидрофильных и гидрофобных групп?
4. Приведите примеры катионоактивных и неионогенных ПАВ.
5. К какому типу ПАВ относятся обычные мыла?

6. Что такое твердое мыло, жидкое мыло?
7. Какими недостатками обладают мыла?
8. Приведите примеры важнейших анионоактивных ПАВ, являющихся основой синтетических моющих средств.
9. Каковы наиболее эффективные методы защиты окружающей среды от загрязнения поверхностно-активными веществами?

§ 10.7. Углеводы

Углеводы — обширный класс природных соединений, которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений.

Название **«углеводы»** эти соединения получили потому, что состав многих из них выражается общей формулой $C_n(H_2O)_m$, т. е. они формально являются соединениями углерода и воды.

С развитием химии углеводов обнаружены соединения, состав которых не отвечает приведенной общей формуле, но обладающие свойствами веществ своего класса (например, дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$). В то же время есть вещества, соответствующие общей формуле углеводов, но не проявляющие их свойств (например, природный шестиатомный спирт инозит $C_6H_{12}O_6$).

Биологическая роль

Углеводы относятся к числу наиболее распространенных в природе органических соединений: они являются компонентами клеток всех растительных и животных организмов. Углеводы образуются растениями в процессе **фотосинтеза:**

$$nCO_2 + mH_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, } h\nu} \underset{\text{Углеводы}}{C_n(H_2O)_m} + nO_2$$

Животные не способны сами синтезировать углеводы и используют углеводы, синтезируемые растениями. Углеводы составляют значительную долю пищи млекопитающих.

В процессах дыхания происходит окисление углеводов, в результате чего выделяется энергия, необходимая для функционирования живых организмов:

$$C_n(H_2O)_m + nO_2 \rightarrow nCO_2 + mH_2O + \text{энергия}$$

При полном окислении 1 г углеводов освобождается 17,6 кДж энергии. Некоторое количество выделяющейся энергии превращается в тепло, а бóльшая часть ее аккумулируется в АТФ (см. тему «Нуклеиновые кислоты») и затем расходуется в процессах жизнедеятельности.

Функции углеводов в живых организмах разнообразны.

Они служат источником запасной энергии (в растениях — крахмал, в животных организмах — гликоген). В растительных организмах углеводы являются основой клеточных мембран. В качестве одного из структурных компонентов остатки углеводов входят в состав нуклеиновых кислот.

Классификация углеводов

Все углеводы можно разделить на две группы: **простые углеводы**, или **моносахариды**, и **сложные углеводы**.

Простые углеводы (моносахариды) — это простейшие углеводы, не гидролизующиеся с образованием более простых углеводов.

Сложные углеводы — это углеводы, молекулы которых состоят из двух или большего числа остатков моносахаридов и разлагаются на эти моносахариды при гидролизе.

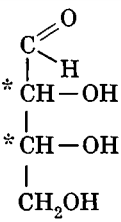
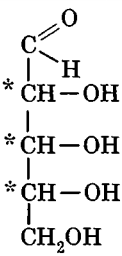
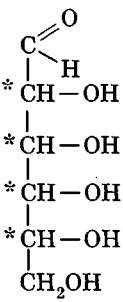
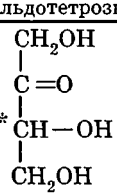
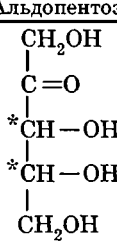
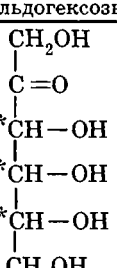
МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды представляют собой соединения со смешанными функциями. Они содержат альдегидную или кетогруппу и несколько гидроксильных групп, т. е. являются **альдегидоспиртами** или **кетоноспиртами**. Следовательно, углеводы являются **полигидроксикарбонильными** соединениями.

Моносахариды с альдегидной группой называются **альдозами**, с кетогруппой — **кетозами**. По числу углеродных атомов в молекуле моносахариды делятся на **тетрозы, пентозы, гексозы** и т. д. (табл. 50).

Таблица 50

Классификация моносахаридов

	Классификация моносахаридов по числу углеродных атомов		
	Тетрозы $C_4H_8O_4$	Пентозы $C_5H_{10}O_5$	Гексозы $C_6H_{12}O_6$
Альдозы	 Альдотетрозы	 Альдопентозы	 Альдогексозы
Кетозы	 Кетотетрозы	 Кетопентозы	 Кетогексозы

Альдозы и кетозы с одинаковым числом атомов углерода изомерны между собой. Наибольшее значение среди моносахаридов имеют гексозы и пентозы.

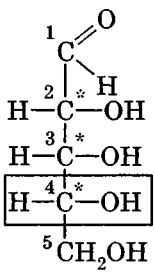
Структура моносахаридов

Для изображения строения моносахаридов используют проекционные **формулы Фишера.** В формулах Фишера цепь углеродных атомов располагается в одну линию. Нумерация цепи начинается с атома углерода альдегидной группы (в случае альдоз) или с крайнего атома углерода, к которому ближе располагается кетогруппа (в случае кетоз). Атомы водорода и группы —ОН у асимметрических атомов «С» располагаются слева и справа от углеродной цепи.

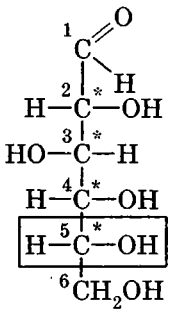
* Асимметрические атомы углерода, т.е. атомы, связанные с четырьмя разными атомами и атомными группами.

В зависимости от пространственного расположения атомов «Н» и ОН-групп у 4-го атома углерода у пентоз и 5-го атома углерода у гексоз моносахариды относят к D- или L-ряду.

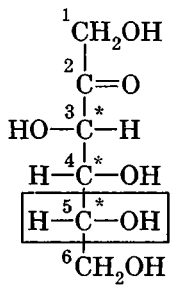
Моносахарид относят к D-ряду, если ОН-группа у этих атомов располагается справа от цепи:



D-рибоза



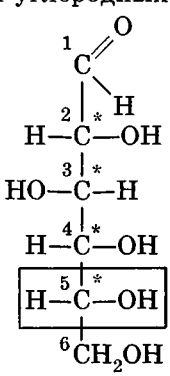
D-глюкоза



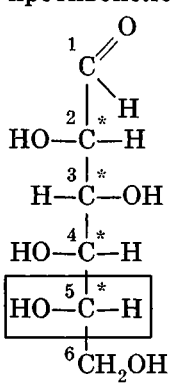
D-фруктоза

Почти все встречающиеся в природе моносахариды относятся к D-ряду.

Для перехода от моносахарида D-ряда к моносахариду L-ряда нужно изменить конфигурацию всех асимметрических углеродных атомов на противоположную:

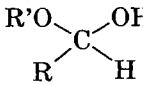


D-глюкоза

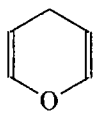


L-глюкоза

Рассмотренные выше структуры моносахаридов являются ациклическими. Однако моносахариды могут существовать также в циклических формах. Циклические формы образуются в результате взаимодействия

карбонильной группы и одной из гидроксильных групп с образованием **внутренних полуацеталей.** (Вспомните: при взаимодействии альдегидов со спиртами образуются полуацетали  .)

Альдегидная или кетонная группа гексоз и пентоз взаимодействует с гидроксильными группами у С-4 или С-5. В результате образуются **пяти-** или **шестичленные циклы.** Эти циклы структурно аналогичны кислородсодержащим гетероциклам пирану и фурану:

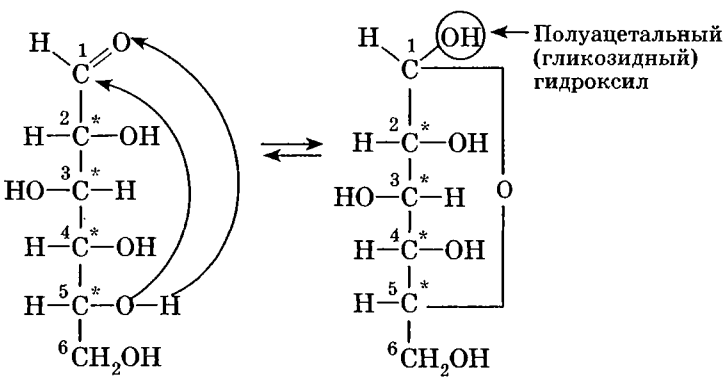


Пиран



Фуран

Поэтому циклические формы гексоз и пентоз соответственно называются **пиранозными** и **фуранозными.**



D-Глюкоза (ациклическая альдегидная форма)

D-Глюкопираноза (циклическая форма)

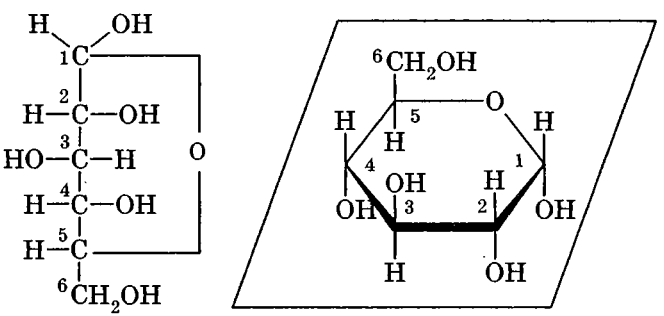
В растворах моносахаридов происходит миграция атома водорода между гидроксо- и карбонильной группой, при этом устанавливается подвижное равновесие между ациклической и циклической формами.

Подвижное равновесие между взаимопревращающимися структурными изомерами (таутомерами) называется **таутомерией.**

Циклические формы принято изображать **перспективными формулами Хеуо́рса.**

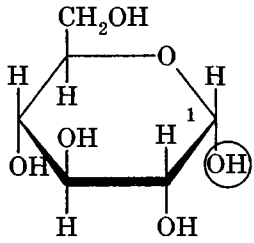
Для перехода от формул Фишера к формулам Хеуорса нужно знать следующие правила:

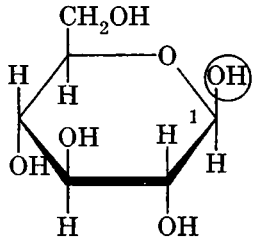
1. Изображаем цикл в виде плоского многоугольника (при этом цикл находится в плоскости, перпендикулярной плоскости изображения). Нумерацию атомов углерода в цикле производим по часовой стрелке. (Символы атомов углерода обычно не записывают.)
2. Атомы и группы атомов, которые в формуле Фишера находятся справа от цепи, в формуле Хеуорса располагаются под плоскостью цикла, и наоборот. Исключение составляет группа $—CH_2OH$ у 5-го атома углерода в гексозах, которая в случае D-гексоз всегда располагается над плоскостью цикла:



Формула Фишера ← D-глюкопираноза → *Формула Хеуорса*

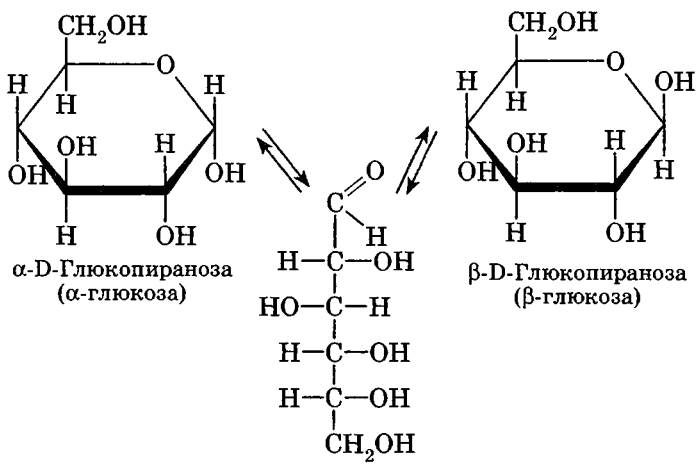
В циклических формах моносахаридов появляется еще один асимметрический атом углерода (С-1 у альдоз и С-2 у кетоз). Этот асимметрический атом углерода называется **аномерным.** Изомеры углеводов, отличающиеся расположением атомов и атомных групп у аномерного атома углерода, называются **аномерами.** Стереоизомер (пространственный изомер), в котором группа —ОН у аномерного атома «С» располагается под плоскостью цикла, называется α-аномером, а стереоизомер с противоположным расположением ОН-группы называется β-аномером:


α-D-глюкопираноза


β-D-Глюкопираноза

Аномеры не могут непосредственно превращаться друг в друга. Переход от одного аномера к другому возможен только через промежуточное образование ациклической формы моносахарида.

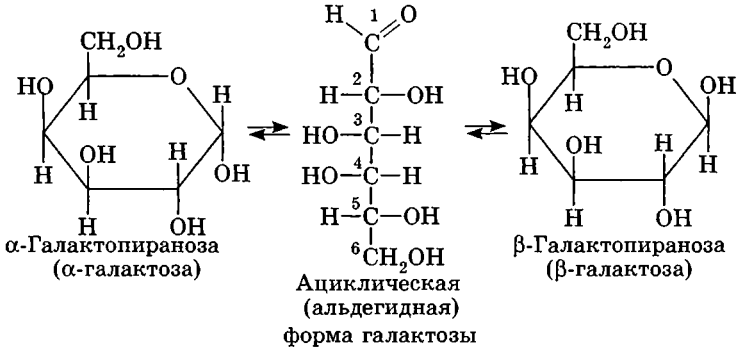
Таким образом, в растворе глюкозы присутствуют различные таутомерные формы, находящиеся в динамическом равновесии:


α-D-Глюкопираноза (α-глюкоза)

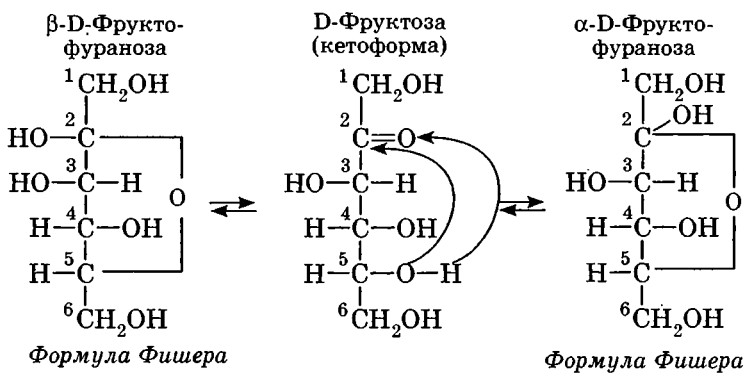
β-D-Глюкопираноза (β-глюкоза)

D-Глюкоза (альдегидная форма)

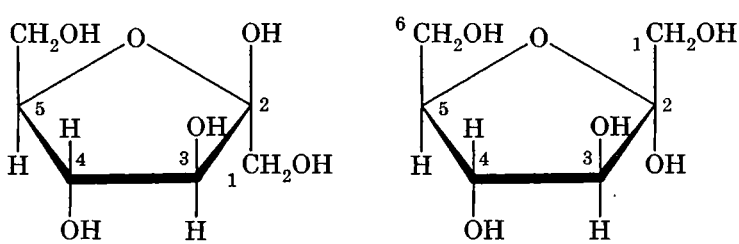
Биологически важной альдогексозой является также **D-галактоза.** Структурным отличием молекулы D-галактозы от молекулы D-глюкозы является положение ОН-группы у 4-го атома углерода: в молекуле галактозы она располагается слева от углерод-углеродной цепи. Как и глюкоза, галактоза существует в виде нескольких таутомерных форм:



Важнейшей кетогексозой является **D-фруктоза** (изомер D-глюкозы). Для циклических форм фруктозы характерны фуранозные структуры. Фуранозный цикл образуется в результате взаимодействия карбонильной (кетонной) группы со спиртовой группой при 5-м углеродном атоме.

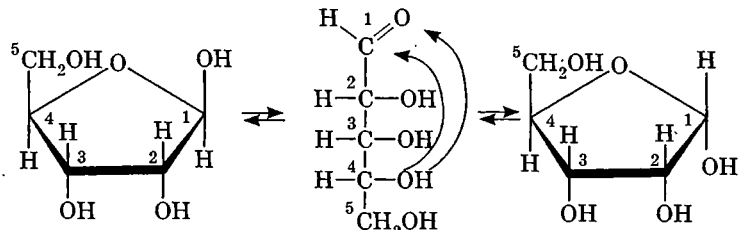


Формула Фишера *Формула Фишера*

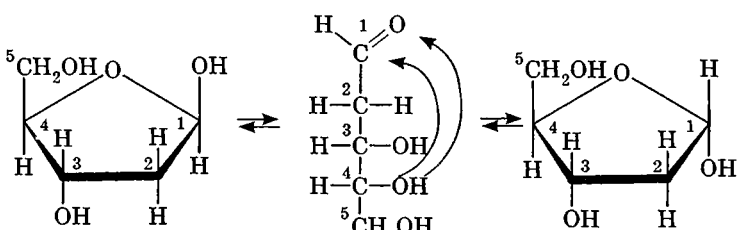


Формула Хеуорса *Формула Хеуорса*

Среди пентоз наиболее известны **D-рибоза** и ее производное **2-дезокси-D-рибоза,** у которой нет гидроксильной группы при втором углеродном атоме. Эти моносахариды входят в состав рибо- и дезоксирибонуклеиновых кислот (РНК и ДНК) в фуранозной форме.



β-D-Рибофураноза (β-рибоза) | D-Рибоза (альдегидная форма) | α-D-Рибофураноза (α-рибоза)



2-Дезокси-β-D-рибофураноза (β-дезоксирибоза) | 2-Дезокси-D-рибоза (альдегидная форма) | 2-Дезокси-α-D-рибофураноза (α-дезоксирибоза)

Физические свойства

Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в эфире, плохо растворимые в спирте. Сладость моносахаридов различна. Например, фруктоза слаще глюкозы в три раза.

Химические свойства

Моносахариды — это соединения со смешанными функциями.

В растворах существует динамическое равновесие между несколькими таутомерными формами моносахаридов, поэтому в зависимости от условий и реагентов они могут реагировать в открытой или циклической форме.

При этом равновесие смещается в сторону образования той формы, которая вступает во взаимодействие.

Химические свойства моносахаридов обусловлены наличием:

а) карбонильной группы в открытых формах моносахаридов;

б) спиртовых гидроксильных групп как в открытых, так и в циклических формах моносахаридов;

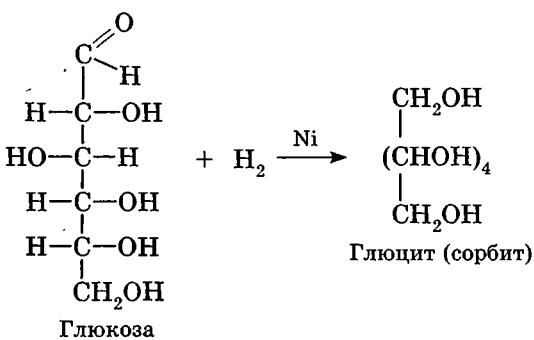
в) полуацетальной гидроксильной группы в циклических формах моносахаридов.

Рассмотрим химические свойства моносахаридов на примере важнейшего из них — глюкозы.

I. Реакции с участием альдегидной группы глюкозы

(т.е. свойства глюкозы как альдегида)

1. Восстановление (гидрирование) с образованием многоатомного спирта:



Глюкоза — Глюцит (сорбит)

В ходе этой реакции карбонильная группа $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ восстанавливается и образуется новая спиртовая группа —OH.

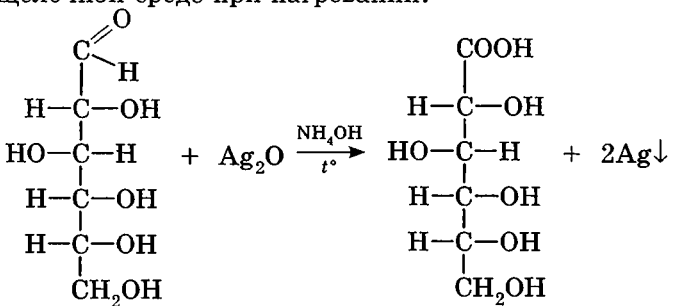
2. Окисление

Глюкоза легко окисляется. В зависимости от характера окислителей получаются различные продукты.

1) Окисление под действием слабых (мягких) окислителей с образованием глюконовой кислоты.

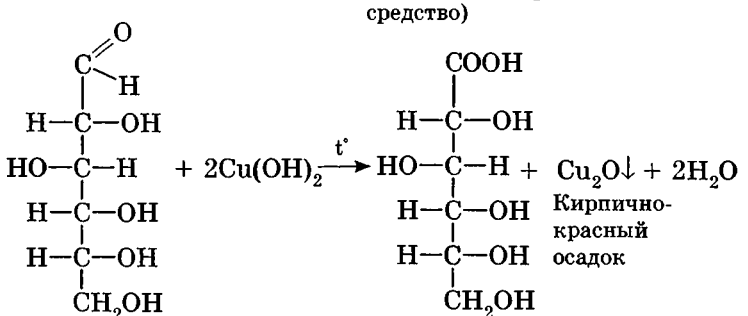
К числу таких реакций относятся **качественные реакции на глюкозу как альдегид:** реакция с аммиачным раствором оксида серебра (I) Ag_2O (реакция «серебряного

зеркала») и реакция с гидроксидом меди (II) $Cu(OH)_2$ в щелочной среде при нагревании:



Глюкоза

Глюконовая кислота (соль этой кислоты — глюконат кальция — известное лекарственное средство)

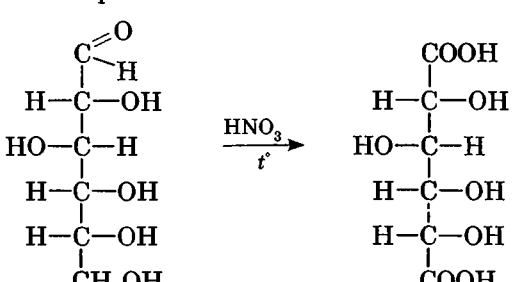


Глюкоза

Глюконовая кислота

В ходе этих реакций альдегидная группа —CHO окисляется до карбоксильной группы —COOH.

2) Окисление под действием сильных окислителей (например, азотной кислоты HNO_3) с образованием двухосновной глюкаровой кислоты:



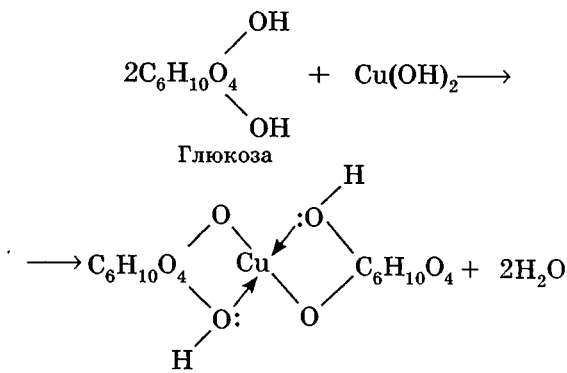
Глюкоза

Глюкаровая кислота

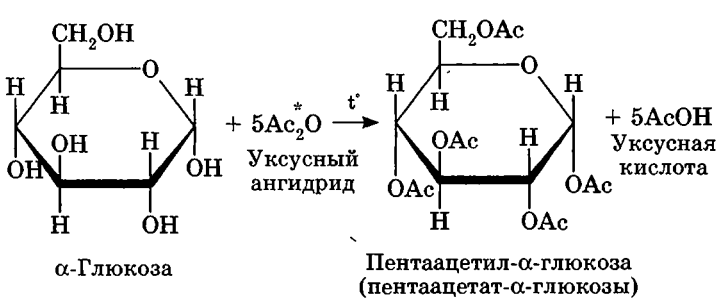
В ходе этой реакции и альдегидная группа —CHO и первичная спиртовая группа $-CH_2OH$ окисляются до карбоксильных групп —COOH.

II. Реакции глюкозы с участием гидроксильных групп (т. е. свойства глюкозы как многоатомного спирта)

1. *Взаимодействие с $Cu(OH)_2$* на холоду с образованием глюконата меди (II) **(качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт):**



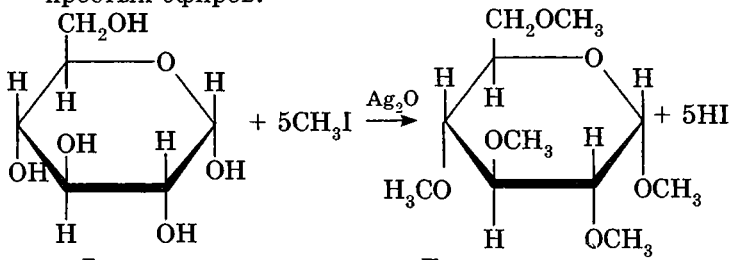
2. *Взаимодействие с ангидридами или галогенангидридами кислот* с образованием сложных эфиров:



---

* Ac — ацетил $CH_3-C\overset{O}{\diagdown}$.

3. *Взаимодействие с галогеналканами* с образованием простых эфиров:

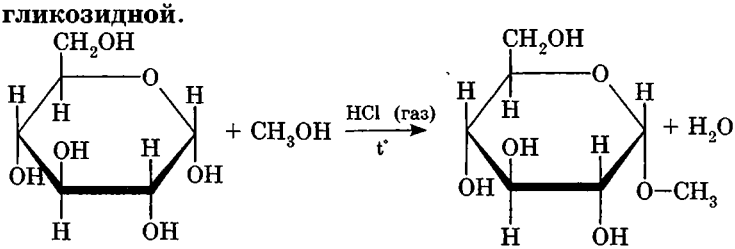


α-Глюкоза Пентаметил-α-глюкоза

Реакция происходит в присутствии Ag_2O для связывания выделяющегося при реакции HI.

4. *Взаимодействие со спиртами* с образованием гликозидов.

Гликозиды — это производные углеводов, у которых гликозидный гидроксил замещен на остаток какого-либо органического соединения. В случае глюкозы гликозиды называются **глюкозидами**. Связь между углеводным остатком и остатком другого компонента называется **гликозидной**.



α-Глюкоза Метил-α-глюкозид

В данных условиях в реакцию вступает только гликозидный гидроксил, спиртовые гидроксильные группы в реакции не участвуют.

Гликозиды играют чрезвычайно важную роль в растительном и животном мире. Существует огромное число природных гликозидов, в молекулах которых с атомом C (1) глюкозы связаны остатки самых различных соединений.

III. Брожение (ферментация) моносахаридов

Брожение — это расщепление моносахаридов под влиянием биологических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами. Разные микроор-

ганизмы вызывают различные виды брожения. Название вида брожения определяется названием образующихся продуктов брожения.

Брожение — сложный многостадийный биохимический процесс. Ниже приводятся лишь суммарные уравнения различных типов брожения глюкозы.

1. Спиртовое брожение:

$$\underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{ферменты дрожжей}} \underset{\text{Этиловый спирт}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow$$

2. Маслянокислое брожение:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} \underset{\text{Масляная кислота}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH} + 2H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

3. Молочнокислое брожение:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ферменты}} 2CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

Молочная кислота (образуется в организмах высших животных при мышечных сокращениях)

4. Лимоннокислое брожение:

$$C_6H_{12}O_6 + 3[O] \xrightarrow{\text{ферменты}} HOOC{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}COOH + 2H_2O$$

Лимонная кислота

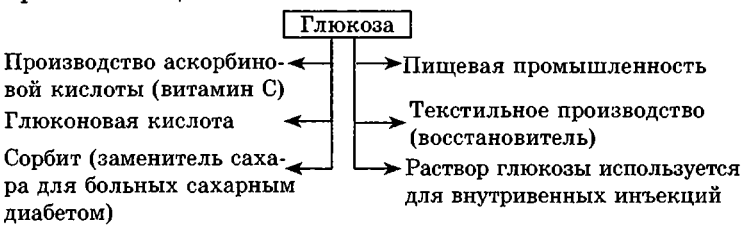
Биологическая роль глюкозы и фруктозы

D-глюкоза (виноградный сахар) широко распространена в природе: содержится в винограде и других плодах, в меде. Она является обязательным компонентом крови и тканей животных и непосредственным источником энергии для клеточных реакций. Уровень содержания глюкозы в крови человека постоянен и находится в пределах 0,08–0,11%. Во всем объеме крови взрослого человека содержится 5–6 г глюкозы. Такого количества достаточно для покрытия энергетических затрат организма в течение 15 мин его жизнедеятельности. При некоторых патологиях, например при заболевании сахарным диабетом, содержание глюкозы в крови повышается и избыток ее выводится с мочой. При этом количество глюкозы в моче может возрасти до 12% против обычного — 0,1%.

D-фруктоза (фруктовый сахар) в свободном виде содержится в фруктах, меде. Входит в состав сахарозы и полисахарида инулина. Ценный питательный продукт.

Получение и применение глюкозы

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала и целлюлозы.



СЛОЖНЫЕ УГЛЕВОДЫ

● **Олигосахариды (oligos — «малый») — низкомолекулярные сахароподобные углеводы, содержащие от двух до десяти остатков моносахаридов (обычно гексоз), соединенных гликозидными связями.**

Простейшими из них являются дисахариды.

Дисахариды

● **Дисахариды — продукты конденсации двух моносахаридов.**

Важнейшие природные представители: сахароза (тростниковый или свекловичный сахар), мальтоза (солодовый сахар), лактоза (молочный сахар), целлобиоза. Все они имеют одну и ту же эмпирическую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$, т. е. являются изомерами.

Физические свойства

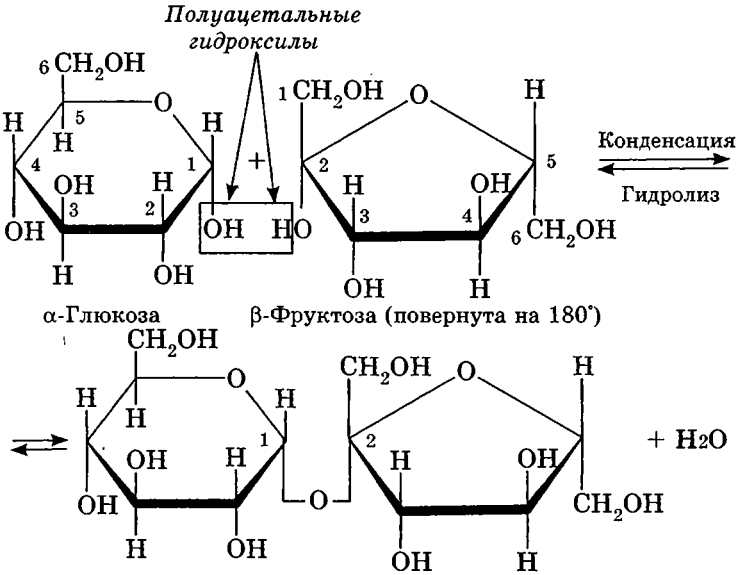
Дисахариды — типичные сахароподобные углеводы; это твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, имеющие сладкий вкус.

Строение

1. Молекулы дисахаридов могут содержать два остатка одного моносахарида или два остатка разных моносахаридов.

2. Связи, образующиеся между остатками моносахаридов, могут быть двух типов:

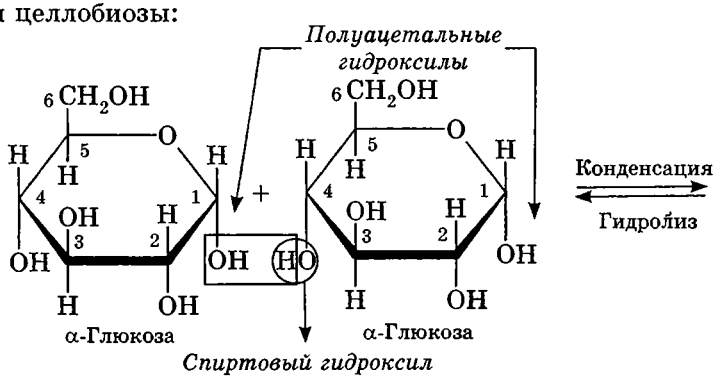
а) Связь, в образовании которой принимают участие полуацетальные гидроксилы обеих молекул моносахаридов. Например, образование молекулы сахарозы:

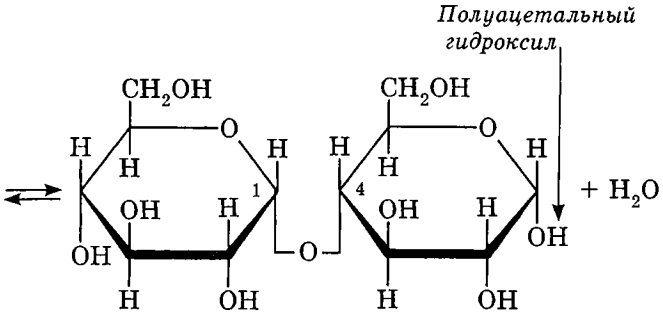


Сахароза (α-1,2-Гликозидная связь)

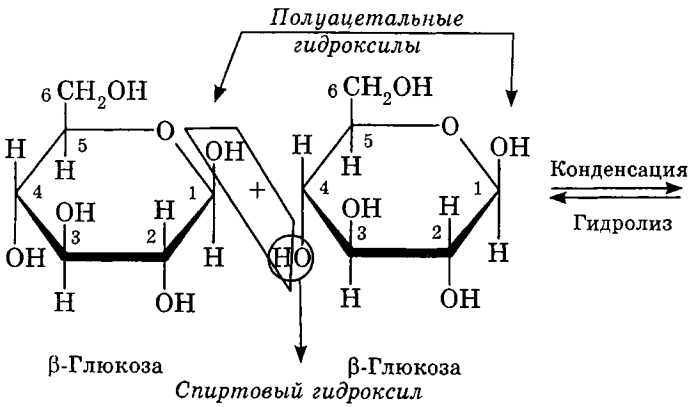
б) Связь, в образовании которой принимают участие полуацетальный гидроксил одного моносахарида и спиртовый гидроксил другого моносахарида.

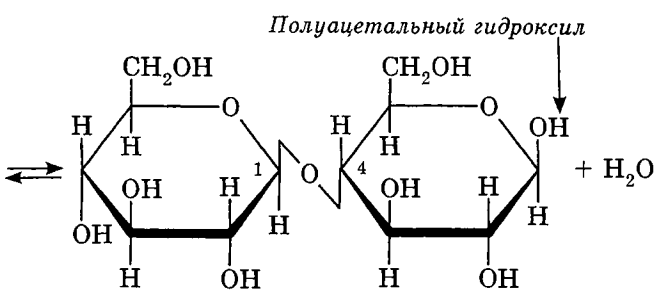
Например, образование молекул мальтозы, лактозы и целлобиозы:



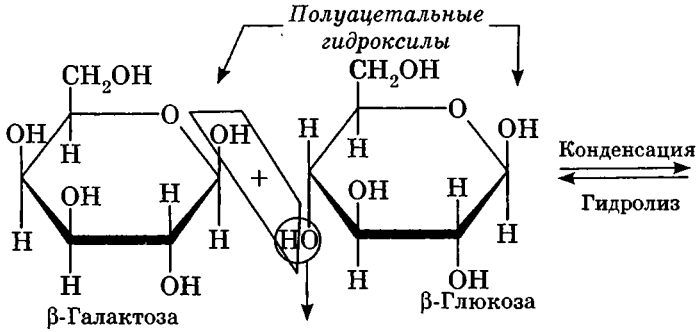


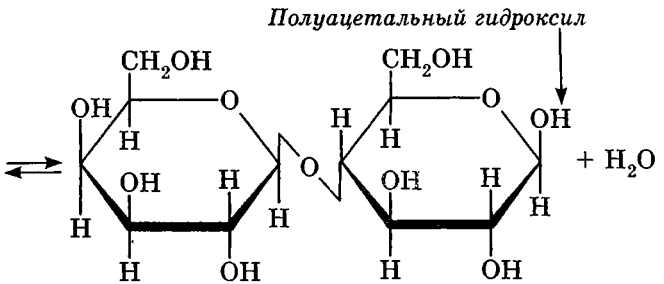
Мальтоза
(α-1,4-Гликозидная связь)





Целлобиоза
(β-1,4-Гликозидная связь)





Лактоза
(β-1,4-Гликозидная связь)

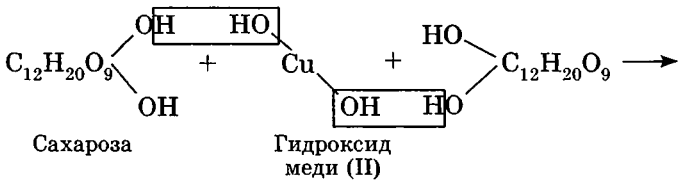
Отсутствие или наличие в молекулах дисахаридов полуацетального гидроксила существенно отражается на их свойствах.

Химические свойства дисахаридов

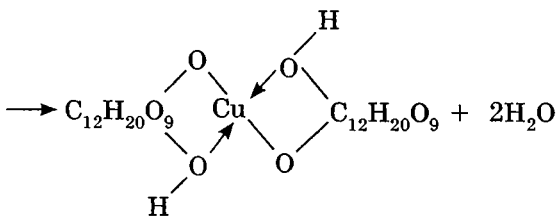
1. Дисахариды, в молекулах которых сохраняется полуацетальный гидроксил (мальтоза, лактоза, целлобиоза), в растворах частично превращаются в открытые альдегидные формы и вступают в реакции, характерные для альдегидов, в частности в реакцию «серебряного зеркала». Такие дисахариды называются **восстанавливающими** (восстанавливают $Cu(OH)_2$ и Ag_2O). Дисахариды, в молекулах которых нет полуацетального гидроксила (сахароза) и которые не могут переходить в открытые карбонильные формы, называются **невосстанавливающими**.

2. Все дисахариды являются многоатомными спиртами, для них характерны свойства многоатомных спиртов

(образование простых и сложных эфиров), они дают качественную реакцию на многоатомные спирты:



Сахароза — Гидроксид меди (II)



Сахарат меди (раствор ярко-синего цвета)

3. Все дисахариды гидролизуются с образованием моносахаридов:

$$\underset{\text{Сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{t^\circ,\ H^+} \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

В живых организмах гидролиз идет под действием ферментов.

Полисахариды

● **Полисахариды — высокомолекулярные несахароподобные углеводы, содержащие от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных глнкозидными связями.**

Важнейшие природные представители: крахмал, гликоген, целлюлоза. Это природные полимеры (ВМС), мономером которых является глюкоза. Их общая эмпирическая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.

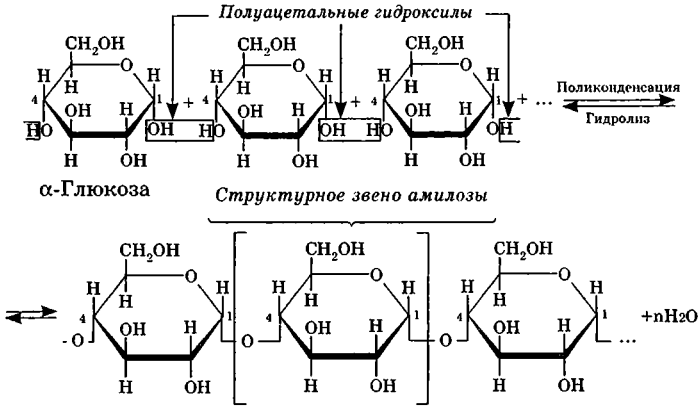
Крахмал

Аморфный порошок белого цвета, без вкуса и запаха, плохо растворим в воде, в горячей воде образует коллоидный раствор. Макромолекулы крахмала построены из большого числа остатков α-глюкозы. Крахмал состоит из

двух фракций: амилозы и амилопектина. Соотношение между амилозой и амилопектином в крахмалах разных растений различно. В среднем содержание амилозы — 20—30%, амилопектина — 70—80%.

Амилоза

Молекулы амилозы — это очень длинные неразветвленные цепи, состоящие из остатков α-глюкозы:



Амилоза (α-1,4-Гликозидные связи)

Относительная молекулярная масса молекул амилозы колеблется от 60 до 500 тыс. Но молекулы имеют очень компактное строение, так как закручены в спираль, на виток спирали приходится 6—7 остатков α-глюкозы.

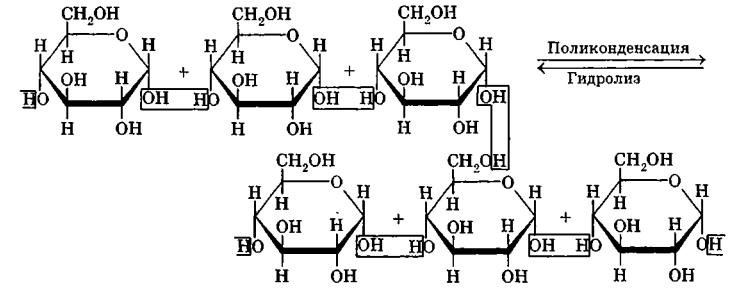
Амилопектин

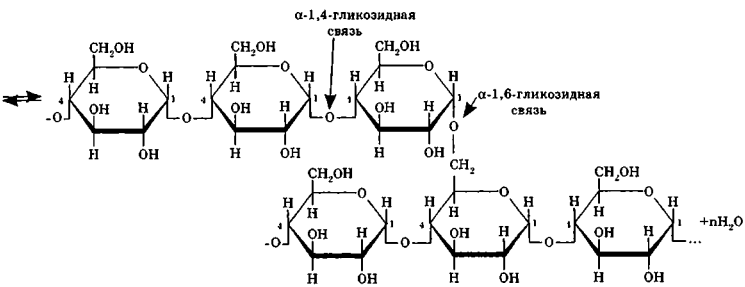
Молекулы амилопектина, в отличие от молекул амилозы, сильно разветвлены.

Подавляющее большинство глюкозных остатков в амилопектине связаны, как и в амилозе, α-1,4-гликозидными связями. Однако в точках разветвлений цепи имеются α-1,6-гликозидные связи.

Число глюкозных остатков в молекулах амилопектина значительно выше, относительная молекулярная масса колеблется от 100 тыс. до 1 млн.

Молекулы амилопектина также довольно компактны, так как имеют сферическую форму.





Амилопектин

Химические свойства крахмала

1. Гидролиз крахмала

Процесс гидролиза идет ступенчато, схематически его можно изобразить так:

$$\underset{\text{Крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+H_2O,\ \text{ферменты}} \underset{\text{Декстрины } (x < n)}{(C_6H_{10}O_5)_x} \xrightarrow{+H_2O,\ \text{ферменты}}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{+H_2O,\ \text{ферменты}} n\ \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл в 1811 г. русский ученый **К. Кирхгоф (реакция Кирхгофа).**

2. Качественная реакция на крахмал

$(C_6H_{10}O_5)_n + I_2 \rightarrow$ комплексное соединение сине-фиолетового цвета.

При нагревании окрашивание исчезает (комплекс разрушается), при охлаждении появляется вновь.

3. Большинство глюкозных остатков в молекулах крахмала имеют по 3 свободных гидроксила (у 2, 3 и 6-го атомов углерода), в точках разветвления — у 2-го и 3-го атомов углерода.

Следовательно, для крахмала возможны реакции, характерные для многоатомных спиртов, в частности образование простых и сложных эфиров. Однако эфиры крахмала большого практического значения не имеют.

Качественную реакцию на многоатомные спирты крахмал не дает, так как плохо растворяется в воде.

Применение крахмала

Крахмал применяется в кондитерском производстве (получение глюкозы и патоки), является сырьем для производства этилового, *н*-бутилового спиртов, ацетона, лимонной кислоты, глицерина и т. д. Он используется в медицине в качестве наполнителей (в мазях и присыпках), как клеящее средство.

Биологическая роль крахмала. Гликоген

Крахмал — один из продуктов фотосинтеза, главное запасное питательное вещество растений. Остатки глюкозы в молекулах крахмала соединены достаточно прочно и в то же время под действием ферментов легко могут отщепляться, как только возникает потребность в источнике энергии.

Гликоген — это эквивалент крахмала, синтезируемый в животном организме, т. е. это тоже резервный полисахарид, молекулы которого построены из большого числа остатков α-глюкозы. Содержится гликоген главным образом в печени и мышцах. По своему строению он очень близок амилопектину.

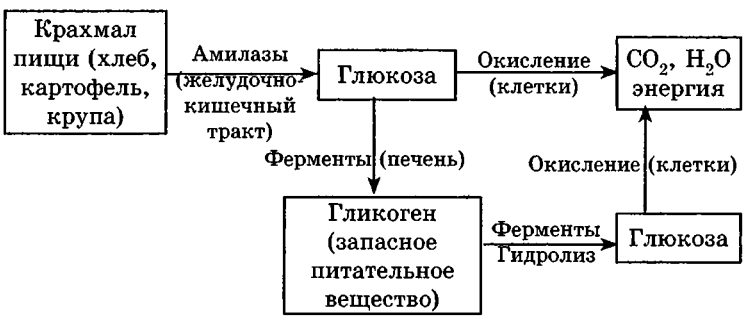
Отличие гликогена от амилопектина:

1. Содержит большее число остатков α-глюкозы, относительная молекулярная масса колеблется от 1 до 15 млн.

2. Молекулы гликогена более разветвленные и вследствие этого более плотные.

Гликоген — белый аморфный порошок, хорошо растворяется даже в холодной воде, легко гидролизуется под действием кислот и ферментов, образуя в качестве промежуточных веществ декстрины, мальтозу и при полном гидролизе — глюкозу.

Превращение крахмала в организме человека и животных:

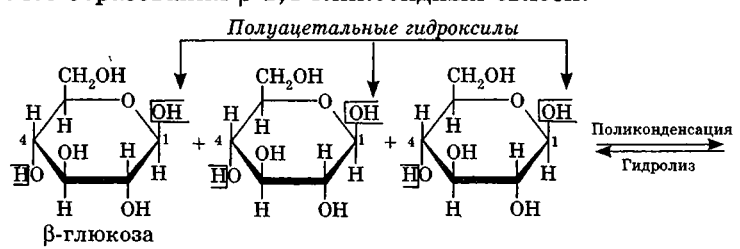


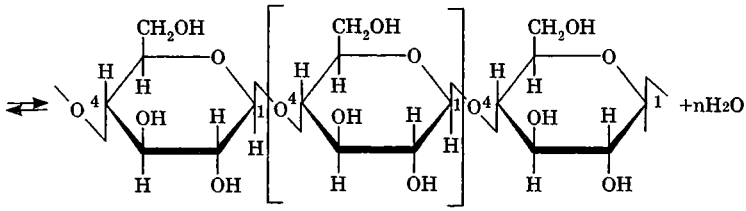
Целлюлоза, или клетчатка

Главная составная часть растительной клетки, синтезируется в растениях (в древесине до 60% целлюлозы).

Чистая целлюлоза — белое волокнистое вещество, без вкуса и запаха, нерастворимое в воде.

Молекулы целлюлозы — это длинные цепи, состоящие из остатков β-глюкозы, которые соединяются за счет образования β-1,4-гликозидных связей:





Целлюлоза (β-1,4-гликозидные связи)

(Квадратными скобками выделено структурное звено целлюлозы.)

Различия в строении и свойствах крахмала и целлюлозы

1. Содержат остатки разных форм циклической глюкозы:

крахмал — остатки α-глюкозы;

целлюлоза — остатки β-глюкозы.

2. Содержат разное число структурных звеньев — остатков глюкозы:

крахмал — до нескольких тысяч (M_r — до 1 млн);

целлюлоза — до 40 тыс. (M_r — до 20 млн).

3. Между остатками глюкозы образуются различные связи:

в крахмале — α-1,4- и α-1,6-гликозидные связи;

в целлюлозе — β-1,4-гликозидные связи.

4. Макромолекулы имеют различную структуру:

крахмал — разветвленные и неразветвленные молекулы, компактно свернутые;

целлюлоза — только неразветвленные молекулы, имеют вид нитей, так как форма остатков β-глюкозы исключает спирализацию.

5. Характер межмолекулярных взаимодействий:

в крахмале макромолекулы имеют компактную форму, водородные связи между ними почти не образуются;

в целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи (в которых участвуют свободные гидроксильные группы), нити объединяются в пучки, пучки — в волокна. Поэтому в воде,

спирте, эфире целлюлоза не растворяется и не набухает, как крахмал.

6. Крахмал — продукт питания, так как в организмах человека и животных есть ферменты, расщепляющие α-1,4-и α-1,6-гликозидные связи.

Целлюлоза не является продуктом питания человека и большинства животных, так как в их организмах нет ферментов, расщепляющих более прочные β-1,4-гликозидные связи.

Жвачные животные и кролики способны усваивать целлюлозу при посредстве содержащихся в их организме бактерий.

Химические свойства целлюлозы

1. Гидролиз целлюлозы

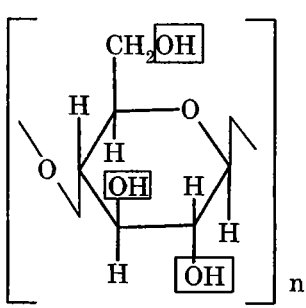
При длительном нагревании с минеральными кислотами или под действием ферментов (у жвачных животных) идет ступенчатый гидролиз целлюлозы:

$$\underset{\text{Целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{+H_2O} y(C_6H_{10}O_5)_x \xrightarrow{+H_2O} \frac{n}{2}\underset{\text{Целлобиоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow n\,\underset{\beta\text{-Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

2. Образование сложных эфиров

Каждое структурное звено целлюлозы содержит три свободных гидроксила:

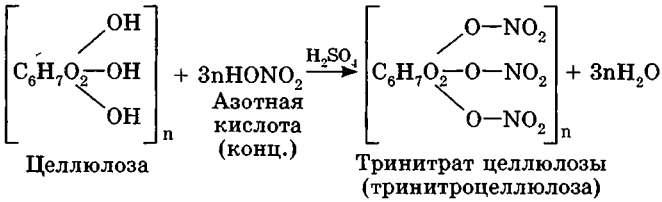


или

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Следовательно, целлюлоза может вступать в реакции, характерные для многоатомных спиртов:

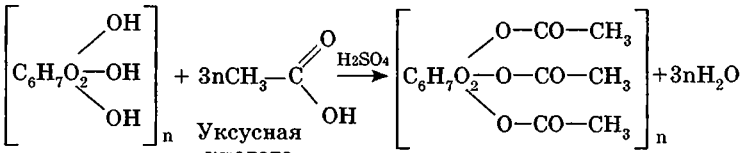
а) взаимодействие с неорганическими кислотами:



Целлюлоза — Тринитрат целлюлозы (тринитроцеллюлоза)

В результате реакции обычно образуется смесь моно-, ди- и тринитратов целлюлозы;

б) взаимодействие с органическими кислотами:



Целлюлоза — Триацетат целлюлозы

Образуется смесь моно-, ди- и триацетатов целлюлозы.

3. Горение — полное окисление:

$$\underset{\text{Целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + 6nO_2 \xrightarrow{t^\circ} 6nCO_2 + 5nH_2O$$

4. Термическое разложение целлюлозы без доступа воздуха:

$$\underset{\text{Целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{t^\circ} \text{Древесный уголь} + H_2O + \text{Летучие органические вещества}$$

Применение целлюлозы

Являясь составной частью древесины, целлюлоза используется в строительном и столярном деле и как топливо (горение идет с выделением энергии); из древесины получают бумагу и картон, этиловый спирт. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна, конопли) целлюлоза используется для изготовления тканей, нитей; эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, кинопленок, бездымного пороха, пластмасс, медицинского коллодия, искусственного волокна.

Вопросы для контроля

1. Что такое углеводы?
2. На какие группы делятся углеводы?
3. Что такое моносахариды?
4. Что такое: а) альдозы; б) кетозы?
5. Как подразделяются моносахариды по числу углеродных атомов?
6. Какой атом углерода называется асимметрическим?
7. Какие моносахариды относятся к D-ряду?
8. Как перейти от моносахарида D-ряда к моносахариду L-ряда?
9. В каких циклических формах могут существовать моносахариды?
10. Какой гидроксил называется полуацетальным (гликозидным) гидроксилом?
11. Как перейти от формулы Фишера к формуле Хеуорса?
12. Что называется таутомерией?
13. Какой атом углерода называется аномерным?
14. Чем отличаются α- и β-аномеры глюкозы?
15. Какие физические свойства имеют моносахариды?
16. Какие реакции характерны для моносахаридов?
17. Что такое олигосахариды?
18. Что такое дисахариды?
19. Что такое восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды? Приведите примеры.
20. Каковы физические свойства дисахаридов?
21. Что такое полисахариды?
22. В чем отличие амилозы от амилопектина по химическому строению?
23. Каковы химические свойства крахмала?
24. Что такое гликоген и какова его роль в животных организмах?
25. В чем отличие целлюлозы от крахмала?
26. Каковы химические свойства целлюлозы? Почему крахмал и целлюлоза не дают качественную реакцию на многоатомные спирты?
27. Охарактеризуйте применение и биологическую роль крахмала и целлюлозы.

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Чему равно число гидроксильных групп в молекуле: а) глюкозы; б) рибозы; в) сорбита; г) сахарозы?
2. Даны: глицерин, сахароза, этанол, глюкоза, этиленгликоль. Какое из этих соединений при нагревании с гидроксидом меди (II) образует осадок красного цвета? Какие из этих соединений при обычной температуре растворяют $Cu(OH)_2$ с образованием сине-фиолетового раствора?

3. Какие сложные эфиры можно получить из продуктов спиртового, молочнокислого и маслянокислого брожения глюкозы? Напишите уравнения реакций этерификации и назовите сложные эфиры.
4. При спиртовом брожении глюкозы выделилось 5,6 л углекислого газа (н. у.). Чему равна масса глюкозы, подвергшейся брожению?
5. При маслянокислом брожении глюкозы выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Какая масса глюкозы подверглась брожению?
6. Как называется вещество X_4, которое образуется в результате превращений:

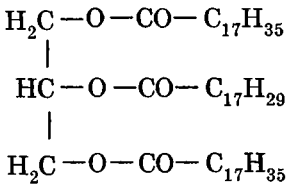
$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{фотосинтез}} X_1 \xrightarrow{\text{брожение}} X_2 \xrightarrow{+O_2,\ \text{ферменты}} X_3 \xrightarrow{+Cl_2} X_4?$$

Напишите уравнения всех четырех превращений.
7. В результате спиртового брожения глюкозы получен этанол, который окислили до кислоты. При действии избытка гидрокарбоната калия на всю полученную кислоту выделился газ объемом 8,96 л (н. у.). Определите массу глюкозы, подвергшуюся брожению.
8. При нагревании раствора глюкозы с голубым осадком гидроксида меди (II) цвет осадка изменился на красный. Составьте уравнение реакции и вычислите массу полученного осадка, если глюкоза взята массой 18 г.
9. Вычислите массу сахарозы, подвергшуюся гидролизу, с учетом того, что из образовавшейся глюкозы получена молочная кислота массой 54 г при массовой доле выхода 60%.
10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно отличить водный раствор глюкозы от раствора сахарозы.
11. Напишите уравнения реакций получения моно- и динитрата, моно- и диацетата целлюлозы.
12. Как получить из крахмала глюконат кальция? Напишите схему реакций.
13. В результате кислотного гидролиза 10 г целлюлозы получили 5,2 г глюкозы. Сколько процентов это составляет от теоретически рассчитанного количества?
14. Определите выход этилового спирта, если известно, что из 1 т картофеля, содержащего 20% крахмала, получено брожением 100 л спирта (ρ = 0,8 г/см).
15. Рассчитайте, какой объем раствора уксусной кислоты с массовой долей 80% (ρ = 1,06 г/см^3) потребуется для полной этерификации целлюлозы массой 1 кг (расчет вести на одно элементарное звено целлюлозы).
16. Какую массу крахмала надо подвергнуть гидролизу, чтобы из полученной глюкозы при молочнокислом брожении образовалась молочная кислота массой 108 г? Выход продуктов гидролиза крахмала равен 80%, продукта брожения глюкозы — 60%.

Тест № 21
по теме: «Жиры. Углеводы»
(Число правильных ответов — 14)

Вариант I

1. Определите, остатки каких ВКК входят в состав следующего жира:

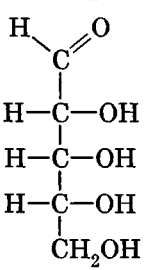


Ⓐ Пальмитиновая кислота
Ⓑ Стеариновая кислота
Ⓒ Олеиновая кислота
Ⓓ Линолевая кислота
Ⓔ Линоленовая кислота

2. Какие вещества можно получить при щелочном гидролизе трипальмитина?
Ⓐ вода
Ⓑ глицерин
Ⓒ пальмитиновая кислота
Ⓓ пальмитат натрия
Ⓔ гидроксид натрия

3. Из каких веществ можно получить жидкое мыло?
Ⓐ тристеарат глицерина
Ⓑ NaOH
Ⓒ капроновая кислота
Ⓓ глицерин
Ⓔ KOH

4. Классифицируйте следующий углевод:



Ⓐ альдопентоза
Ⓑ кетогексоза
Ⓒ альдогексоза
Ⓓ кетопентоза
Ⓔ дисахарид

5. Какие функциональные группы содержит глюкоза?
Ⓐ карбоксил
Ⓑ гидроксогруппа
Ⓒ аминогруппа
Ⓓ альдегидная группа
Ⓔ кетогруппа

6. Какие вещества получаются в результате реакции «серебряного зеркала» с участием глюкозы?

Ⓐ H_2O Ⓑ глюконовая кислота

Ⓒ Ag_2O Ⓓ Ag

Ⓓ глюкаровая кислота

7. Какие моносахариды образуются в результате гидролиза сахарозы?

Ⓐ α-глюкоза Ⓑ β-глюкоза

Ⓒ α-фруктоза Ⓓ β-фруктоза

Ⓓ α-рибоза

8. Какими связями соединены структурные звенья в молекуле целлюлозы?

Ⓐ α-1,4-гликозидная связь

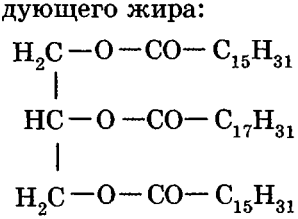
Ⓑ β-1,4-гликозидная связь

Ⓒ α-1,6-гликозидная связь

Ⓓ β-1,6-гликозидная связь

Вариант II

1. Определите, остатки каких ВКК входят в состав следующего жира:



Ⓐ Пальмитиновая кислота

Ⓑ Стеариновая кислота

Ⓒ Олеиновая кислота

Ⓓ Линолевая кислота

Ⓓ Линоленовая кислота

2. Какие вещества можно получить при кислотном гидролизе олеодистеарина?

Ⓐ пальмитиновая кислота Ⓑ вода

Ⓒ стеарат натрия Ⓓ олеиновая кислота

Ⓓ стеариновая кислота

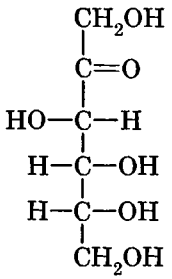
3. Какие два вещества из указанных ниже при взаимодействии образуют твердый жир?

Ⓐ олеиновая кислота Ⓑ тристеарин

Ⓑ триолеат глицерина Ⓖ линолевая кислота

Ⓓ водород

4. Классифицируйте следующий углевод:



Ⓐ альдопентоза

Ⓑ альдогексоза

Ⓑ кетопентоза

Ⓖ кетогексоза

Ⓓ кетотетроза

5. Какие функциональные группы содержит фруктоза?

Ⓐ гидроксогруппа Ⓑ карбонил

Ⓑ карбоксил Ⓖ альдегидная группа

Ⓓ нитрогруппа

6. Какие вещества и условия реакции необходимы для получения глюконовой кислоты из глюкозы?

Ⓐ HNO_3, t° Ⓑ $Cu(OH)_2$, t°

Ⓑ Ag_2O, NH_4OH, t° Ⓖ $Cu(OH)_2$

Ⓓ H_2, Ni

7. Какие моносахариды образуются в результате гидролиза мальтозы?

Ⓐ α-глюкоза Ⓑ β-глюкоза

Ⓑ α-фруктоза Ⓖ β-фруктоза

Ⓓ α-рибоза

8. Какими связями соединены структурные звенья в молекуле амилопектина?

Ⓐ β-1,4-гликозидная связь

Ⓑ α-1,4-гликозидная связь

Ⓑ β-1,6-гликозидная связь

Ⓖ α-1,6-гликозидная связь

Раздел 11

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К азотсодержащим органическим соединениям, рассматриваемым в настоящем разделе, относятся амины, аминокислоты, белки и нуклеиновые кислоты.

Изучение первого из этих классов — аминов — необходимо для понимания строения и свойств аминокислот, которые являются соединениями со смешанными функциями и проявляют как свойства карбоновых кислот, так и свойства аминов.

Аминокислоты — это «кирпичики», из которых построены молекулы важнейших биополимеров — белков. Многообразие функций, осуществляемых белками в живых организмах, определяется их химической структурой и физико-химическими свойствами, изучаемыми в данном разделе.

Непременным компонентом любой живой клетки наряду с белками являются также нуклеиновые кислоты, имеющие важнейшее биологическое значение. С ними тесно связаны деление клеток, биосинтез белка, передача наследственной информации.

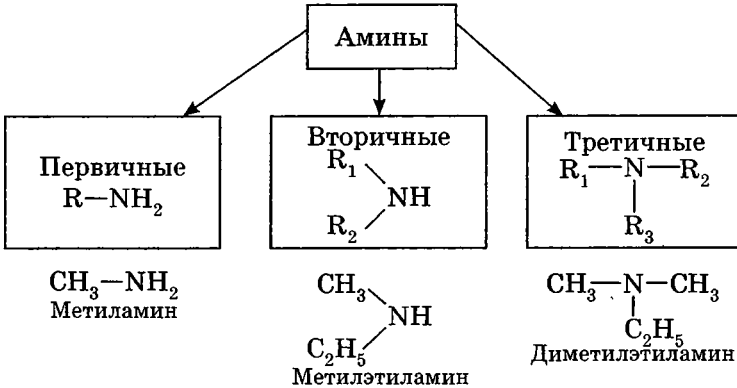
§ 11.1. Амины. Аминокислоты

АМИНЫ

● **Амины — это производные аммиака (NH_3), в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.**

Классификация

По числу углеводородных радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле NH_3, все амины можно разделить на три типа:



Группа $-NH_2$ называется **аминогруппой.**

Существуют также амины, которые содержат две, три и более аминогрупп, например:

$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ 1,2-Диаминоэтан (этилендиамин)

Номенклатура первичных аминов

	Радикально-функциональная	Заместительная
CH_3-NH_2	Метиламин	Аминометан
$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(NH_2)-\overset{3}{C}H_3$	Изопропиламин	2-Аминопропан

Изомерия

Рассмотрим все виды изомерии на примере аминов с эмпирической формулой $C_4H_{11}N$:

Изомерия цепи	Изомерия положения функциональной группы	Изомерия между типами аминов
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$	$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-NH_2$	$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_2$ (Вторичный амин)
$CH_2(CH_3)_2-C-NH_2$	$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(NH_2)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$	$CH_3-N(CH_3)-CH_2-CH_3$ (Третичный амин)

Физические свойства

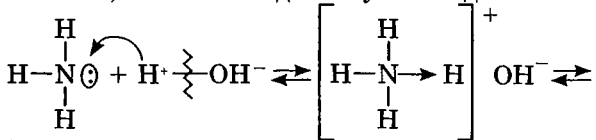
Низшие предельные первичные амины — газообразные вещества, имеют запах аммиака, хорошо растворяются в воде. Амины с большей относительной молекулярной массой — жидкости или твердые вещества, растворимость их в воде с увеличением молекулярной массы уменьшается.

Химические свойства

По химическим свойствам амины похожи на аммиак.

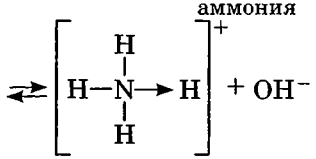
1. *Взаимодействие с водой — образование гидроксидов замещенного аммония.*

Вспомним, как взаимодействует с водой аммиак:



Аммиак

Гидроксид аммония

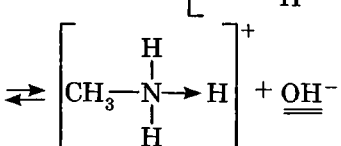


Ион аммония

Раствор аммиака в воде обладает слабыми щелочными (основными) свойствами. Причина основных свойств аммиака — наличие у атома азота неподеленной электронной пары, которая участвует в образовании донорно-акцепторной связи с ионом водорода. По этой же причине амины также являются слабыми основаниями.

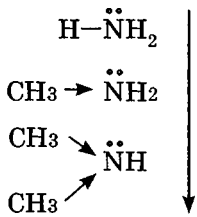
Амины — органические основания:





$$\underset{\text{Метиламин}}{CH_3NH_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Гидроксид}\\\text{метиламмония}}}{[CH_3NH_3]OH} \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Ион метил-}\\\text{аммония}}}{[CH_3NH_3]^+} + \underline{\underline{OH^-}}$$

Растворимые амины — более сильные основания, чем аммиак.



Основные свойства в указанном стрелкой направлении усиливаются, так как метильные радикалы, обладающие +I-эффектом, повышают электронную плотность на атоме азота и способность его неподеленной электронной пары к образованию донорно-акцепторной связи

2. Взаимодействие с кислотами — образование солей (реакции нейтрализации).

Как основание аммиак с кислотами образует соли аммония:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$ Хлорид аммония

Аналогично при взаимодействии аминов с кислотами образуются соли замещенного аммония:

$$\underset{\substack{\text{Метил-}\\\text{амин}\\\text{(основа-}\\\text{ние)}}}{CH_3NH_2} + \underset{\substack{\text{Соляная}\\\text{кислота}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Хлорид}\\\text{метиламмо-}\\\text{ния (соль)}}}{[CH_3NH_3]Cl} \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+ + Cl^-$$

Щелочи, как более сильные основания, вытесняют аммиак и амины из их солей:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH = CH_3NH_2\uparrow + NaCl + H_2O$$

3. Горение аминов

Амины являются горючими веществами. Продуктами горения аминов, как и других азотсодержащих органических соединений, являются углекислый газ, вода и **свободный азот**; например:

$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \xrightarrow{t^\circ} 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$$

Способы получения

1. Взаимодействие спиртов с аммиаком при нагревании в присутствии Al_2O_3 в качестве катализатора. Примеры см. в § 10.1 (свойства спиртов).
2. Взаимодействие алкилгалогенидов (галогеналканов) с аммиаком; например:

$$\underset{\text{Бромметан}}{CH_3Br} + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{Метиламин}}{CH_3NH_2} + NH_4Br$$

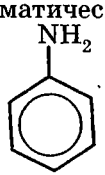
Образовавшийся первичный амин может вступать в реакцию с избытком алкилгалогенида и аммиака, в результате чего образуется вторичный амин:

$$CH_3NH_2 + CH_3Br + NH_3 \rightarrow \underset{\text{Диметиламин}}{(CH_3)_2NH} + NH_4Br$$

Аналогично могут быть получены третичные амины.

АНИЛИН

Анилин — простейший представитель первичных ароматических аминов:



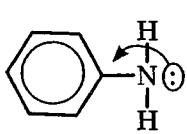
Аминобензол (по заместительной номенклатуре), фениламин (по радикально-функциональной номенклатуре)

Физические свойства

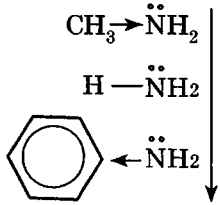
Анилин — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, малорастворим в воде, ядовит.

Химические свойства

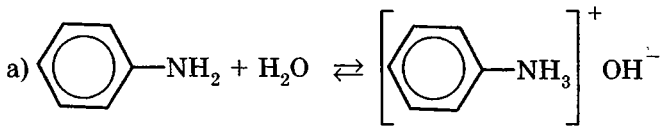
Осно́вные свойства у анилина выражены очень слабо, так как сказывается влияние бензольного ядра на аминогруппу.



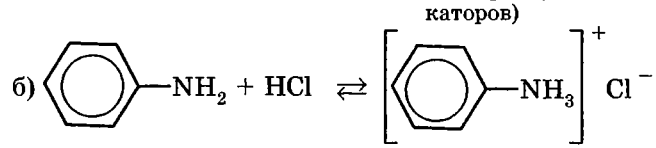
Неподеленная электронная пара атома азота притягивается π-электронной системой ядра (эффе́кт сопряжения), поэтому электронная плотность на атоме азота уменьшается.



1. Реакции с участием аминогруппы



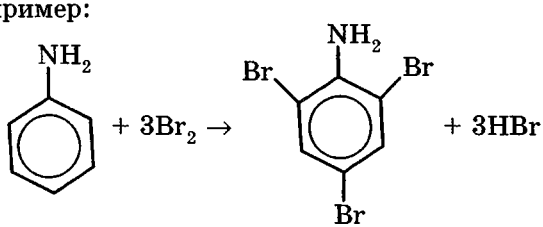
Гидроксид фениламмония (очень слабое основание, не изменяет окраску индикаторов)



Хлорид фениламмония

2. Реакции с участием бензольного кольца

Аминогруппа как заместитель I рода облегчает реакции замещения в бензольном ядре, при этом заместители становятся в *орто-* и *пара*-положения к аминогруппе, например:

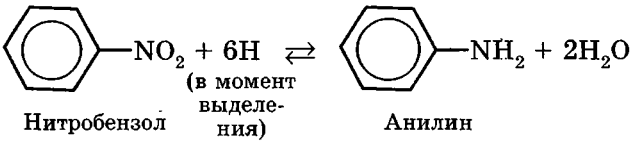


2,4,6-Трибромanилин

Получение анилина

Анилин и другие первичные ароматические амины получают с помощью реакции, открытой в 1842 г. русским химиком Н.Н. Зининым. **Реакция Зинина** — это

метод получения ароматических аминов (в том числе анилина) восстановлением нитросоединений:



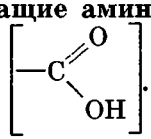
Нитробензол — Анилин

Это общий, но не единственный способ получения ароматических аминов.

Применение анилина



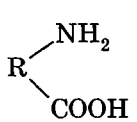
АМИНОКИСЛОТЫ

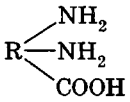
● **Аминокислоты — это производные углеводородов, содержащие аминогруппы ($-NH_2$) и карбоксильные группы**  .

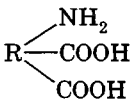
Общая формула: $(NH_2)_mR(COOH)_n$, где m и n чаще всего равны 1 или 2. Таким образом, аминокислоты являются соединениями со смешанными функциями.

Классификация

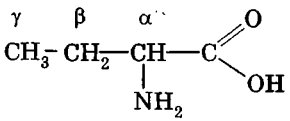
1. По числу функциональных групп:

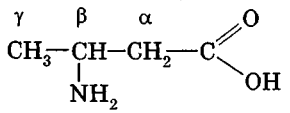
моноаминомонокарбоновые кислоты  m = 1; n = 1

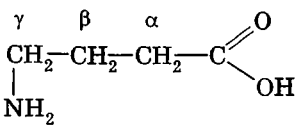
диаминомонокарбоновые кислоты  m = 2; n = 1

моноаминодикарбоновые кислоты  m = 1; n = 2

2. По положению аминогруппы:

α-аминокислоты, например: 

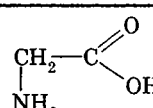
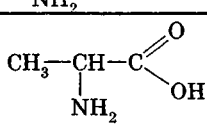
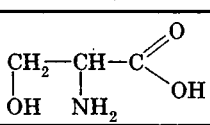
β-аминокислоты, например: 

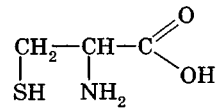
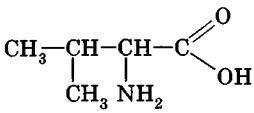
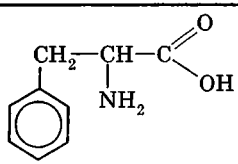
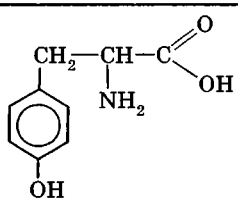
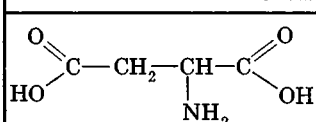
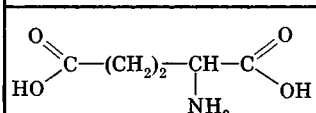
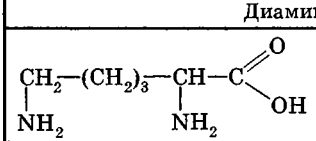
γ-аминокислоты, например: 

Остатки около 20 различных α-аминокислот входят в состав белков (табл. 51).

Таблица 51

Формулы и названия некоторых α-аминокислот, остатки которых входят в состав белков

Аминокислоты	Номенклатура		
	Заместительная	Рациональная	Тривиальная
Моноаминомонокарбоновые			
	Аминоэтановая кислота	Аминоуксусная кислота	Глицин (гликокол) (Gly)*
	2-Аминопропановая кислота	α-Аминопропионовая кислота	Аланин (Ala)*
	2-Амино-3-гидроксипропановая кислота	α-Амино-β-гидроксипропионовая кислота	Серин (Ser)*

Аминокислоты	Номенклатура		
	Заместительная	Рациональная	Тривиальная
	2-Амино-3-меркаптопропановая кислота	α-Амино-β-меркаптопропионовая кислота	Цистеин (Cys)*
	2-Амино-3-метилбутановая кислота	α-Аминоизовалериановая кислота	Валин (Val)*
	2-Амино-3-фенилпропановая кислота	α-Амино-β-фенилпропионовая кислота	Фенилаланин (Phe)*
	2-Амино-3-(*n*-гидроксифенил)-пропановая кислота	α-Амино-β-(*n*-гидроксифенил)-пропионовая кислота	Тирозин (Tyr)*
Моноаминодикарбоновые			
	Аминобутандиовая кислота	Аминоянтарная кислота	Аспарагиновая кислота (Asp)*
	2-Аминопентандиовая кислота	α-Аминоглутаровая кислота	Глутаминовая кислота (Glu)*
Диаминомонокарбоновая			
	2,6-Диаминогексановая кислота	α, ε-Диаминокапроновая кислота	Лизин (Lys)*

* Условное трехбуквенное обозначение.

Аминокислоты организма

Заменимые	Незаменимые
Синтезируются в организме человека. К ним относятся глицин, аланин, глутаминовая кислота, серин, аспарагиновая кислота, тирозин, цистеин.	Не синтезируются в организме человека, поступают с пищей. К ним относятся валин, лизин, фенилаланин.

Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде, температура плавления 230—300°С. Многие α-аминокислоты имеют сладкий вкус.

Способы получения

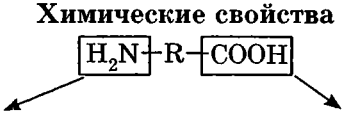
Для получения α-аминокислот в лабораторных условиях обычно используют два следующих способа.

1. ***Взаимодействие α-галогенкарбоновых кислот с избытком аммиака.*** В ходе этих реакций происходит замещение атома галогена в галогенкарбоновых кислотах (об их получении см. § 10.4) на аминогруппу. Выделяющийся при этом хлороводород связывается избытком аммиака в хлорид аммония. Например, аланин можно получить при взаимодействии α-хлорпропионовой кислоты с аммиаком:

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH + 2NH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + NH_4Cl$$

2. ***Гидролиз белков.*** При гидролизе белков обычно образуются сложные смеси аминокислот, однако с помощью специальных методов из этих смесей можно выделять отдельные чистые аминокислоты.

Химические свойства

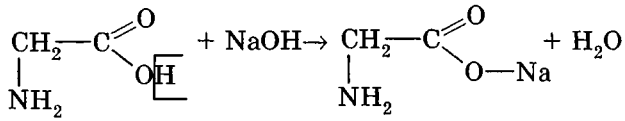


Основные свойства (свойства аминов) — Кислотные свойства (свойства карбоновых кислот)

Амфотерные свойства

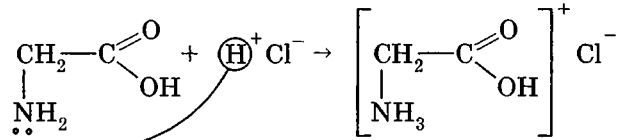
1. Взаимодействие с основаниями и с кислотами:

а) как кислота (участвует карбоксильная группа):



Глицин — Глицинат натрия (соль)

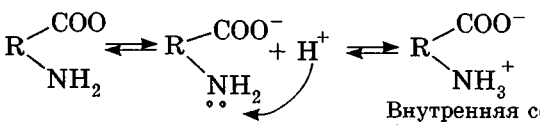
б) как основание (участвует аминогруппа):



Глицин — Солянокислый глицин (соль)

2. Взаимодействие внутри молекулы — образование внутренних солей:

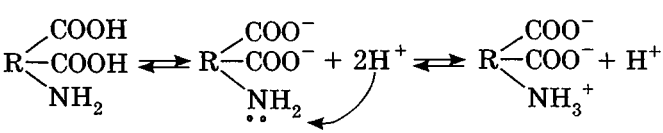
а) моноаминомонокарбоновые кислоты (нейтральные кислоты):



Внутренняя соль (биполярный ион, или цвиттер-ион)

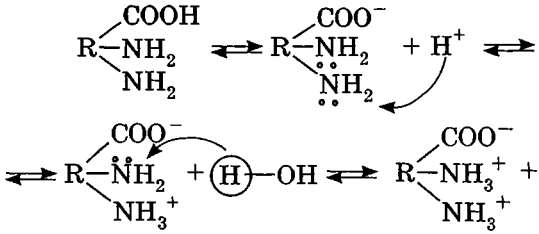
Водные растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (pH = 7);

б) моноаминодикарбоновые кислоты (кислые аминокислоты):



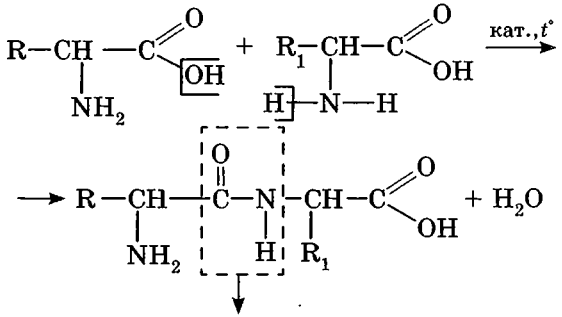
Водные растворы моноаминодикарбоновых кислот имеют pH < 7 (кислая среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток ионов водорода H^+;

в) диаминомонокарбоновые кислоты (основные аминокислоты):



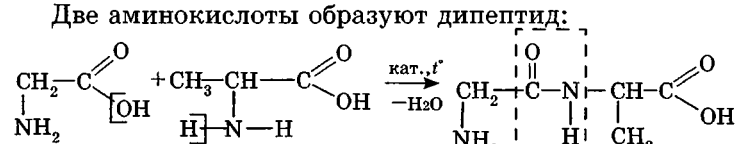
Водные растворы диаминомонокарбоновых кислот имеют pH > 7 (щелочная среда), так как в результате образования внутренних солей этих кислот в растворе появляется избыток гидроксид-ионов OH^-.

3. Взаимодействие аминокислот друг с другом — образование пептидов.



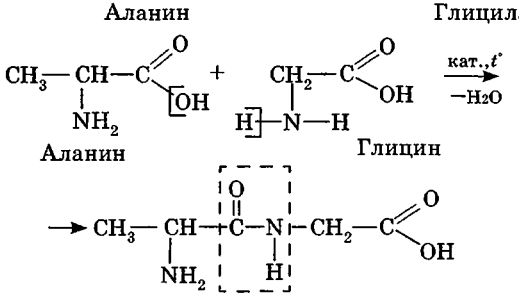
Пептидная связь (амидная связь)

Две аминокислоты образуют дипептид:



Глицин Аланин Глицилаланин

или:

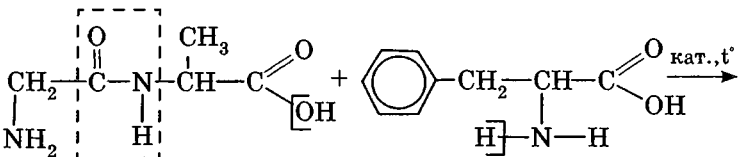


Аланин Глицин

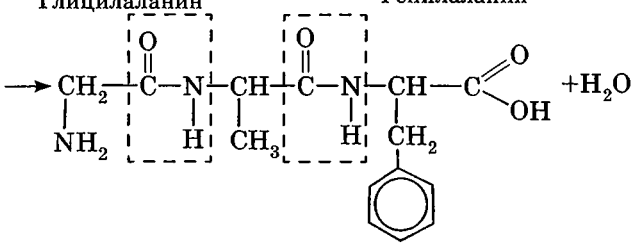
Аланилглицин

При составлении названия дипептида сначала называют аминокислоту, у которой в образовании дипептида участвует группа —COOH. В тривиальном названии этой кислоты последняя буква «н» заменяется буквой «л». Затем прибавляют без изменений тривиальное название аминокислоты, у которой в образовании дипептида участвует группа $-NH_2$.

Любой дипептид имеет свободные амино- и карбоксильную группы и поэтому может взаимодействовать еще с одной молекулой аминокислоты, образуя трипептид; таким же путем получают тетрапептиды и т. д.:

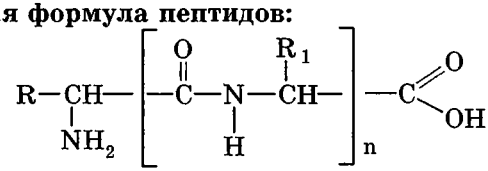


Глицилаланин Фенилаланин



Глицилаланилфенилаланин

Общая формула пептидов:

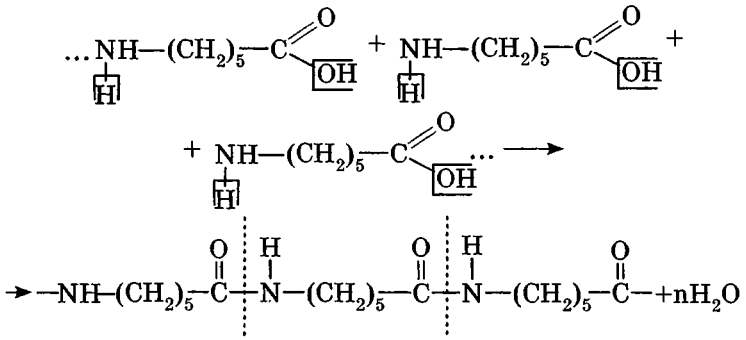


Пептиды

Олигопептиды	**Полипептиды**
(содержат до десяти аминокислотных остатков)	(содержат более десяти аминокислотных остатков)

Некоторые аминокислоты нормального строения применяются для получения синтетических полипептидов (полиамидных волокон).

При поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты получается полимер **капрон:**



Из капроновой смолы получают не только волокна, но и пластмассовые изделия.

Вопросы для контроля

1. Что такое амины?
2. Как можно классифицировать амины?
3. Какие виды изомерии характерны для аминов? Приведите примеры.
4. Как объяснить, что у метиламина более выражены основные свойства, чем у аммиака?
5. В чем сущность взаимного влияния атомов в молекуле анилина? Приведите доказательства.
6. Какой способ получения анилина вы знаете?
7. Что такое аминокислоты?
8. Как можно классифицировать аминокислоты?
9. Что такое заменимые и незаменимые аминокислоты? Приведите примеры.
10. Какими способами получают аминокислоты в лабораторных условиях?
11. В каких реакциях проявляются амфотерные свойства аминокислот? Приведите примеры.
12. Как будут действовать на индикатор (лакмус) растворы аланина, лизина, аспарагиновой кислоты?
13. Что такое пептидная (амидная) связь?
14. Что такое ди-, три-, полипептиды?
15. Из какой аминокислоты получают капрон?

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих аминов: а) 3-аминопентан; б) 1,5-диаминопентан; в) 2,3-диаминобутан; г) триметиламин; д) 3-амино-4-метилгексан; е) метилпропиламин.
2. Укажите, какие из следующих аминов являются: а) первичными; б) вторичными; в) третичными. Назовите эти амины.

а) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_2-CH_3$;

б) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}-NH_2$;

в) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}-NH-CH_3$;

г) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$;

д) $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$.

3. Напишите структурные формулы восьми изомерных аминов, имеющих состав $C_4H_{11}N$. Укажите тип этих аминов и назовите их.
4. Укажите, какие из следующих соединений являются аминами:

$(C_2H_5)_3N$; $H_2N-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}-NH_2$; $C_3H_7-NH_2$; $C_6H_5-NH_2$; $CH_3-CO-NH_2$; $CH_3-NH-C_4H_9$.

5. Составьте уравнения реакций и укажите, какая из этих реакций является реакцией Зинина: $CaO \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-NO_2 \rightarrow C_6H_5-NH_2 \rightarrow$ 2,4,6-трибромanилин.
6. Массовые доли углерода, азота и водорода в первичном амине составляют соответственно 38,7; 45,15 и 16,15%. Определите формулу амина и вычислите его молярную массу.
7. Для нейтрализации 20 г водного раствора метиламина израсходовано 12,3 мл 0,1 М раствора соляной кислоты. Какова массовая доля (в %) метиламина в растворе?
8. При восстановлении 92,25 г нитробензола получили 66 г анилина по реакции Зинина. Каков выход (в %) продукта реакции?
9. Через безводную смесь бензола, анилина и фенола массой 50 г пропустили хлороводород. Выпавший при этом осадок массой 26 г отфильтровали. Фильтрат, обработанный раствором едкого натра, разделился на два слоя. Найдите массовую долю соединений в смеси, если объем верхнего слоя 17,7 мл, а плотность 0,88 г/мл.
10. С какими из указанных соединений вступает в реакцию этиламин: H_2O, NaOH, NaCl, HNO_3? Напишите уравнения возможных реакций.
11. Как исходя из метана получить анилин? Напишите уравнения реакций.

12. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина: а) с гидроксидом натрия; б) с гидроксидом аммония; в) с хлороводородной кислотой.
13. Назовите следующие дипептиды:

а) $H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;

б) $H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$;

в) $H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOH$

14. Напишите структурные формулы и назовите дипептиды, которые могут быть получены из следующих аминокислот: а) глицина и фенилаланина; б) аланина и валина; в) аланина и аланина.
15. Сколько литров 10%-го раствора NaOH (ρ = 1,1 кг/л) потребуется для нейтрализации аминоуксусной кислоты, полученной из карбида кальция массой 320 кг?

§ 11.2. Белки

● **Белки — это природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), структурную основу которых составляют полипептидные цепи, построенные из остатков α-аминокислот.**

Белки

Протеины (простые белки)	**Протеиды** (сложные белки)
Макромолекулы состоят **только** из остатков α-аминокислот	Макромолекулы содержат кроме остатков α-аминокислот другие группы атомов (остатки полисахаридов, *о*-фосфорной кислоты, катионы металлов и т. д.).

Все белки являются полипептидами, но не всякий полипептид является белком. Каждый белок имеет свое специфическое (индивидуальное и постоянное) строение.

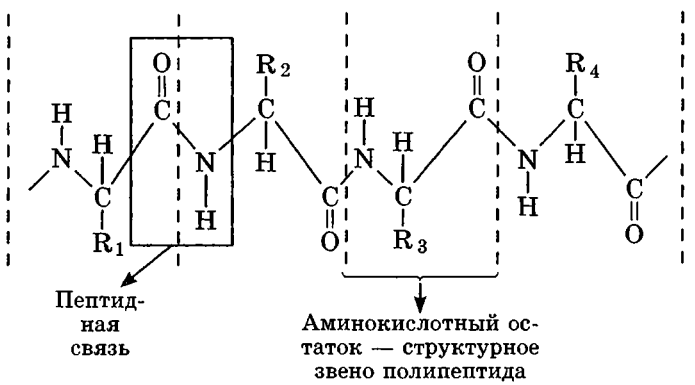
Строение белковых молекул

Различают четыре уровня структурной организации белковых молекул.

Первичная структура белка — это число и последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи. (Полипептидную теорию строения белков предложил немецкий химик Э. Фишер в начале XX в.)

В организме человека свыше 10 000 различных белков, и все они построены из одних и тех же 20 α-аминокислот (формулы некоторых из них приведены в табл. 51), которые соединены между собой пептидными связями. Число остатков аминокислот в молекулах белков варьирует от 50 до 10^5. Потенциально возможное число белков с различной первичной структурой практически не ограничено.

Фрагмент полипептидной цепи:



R_1, R_2, R_3, R_4 — радикалы α-аминокислот

Один из первых белков, первичная структура которого была установлена в 1954 г., — **гормон инсулин** (регулирует содержание сахара в крови). Его молекула состоит из двух полипептидных цепей, которые связаны друг с другом (в одной цепи 21 аминокислотный остаток, в другой — 30), M_r (инсулина) = 5700.

Другой белок — **фермент рибонуклеаза** — состоит из 124 аминокислотных остатков и имеет M_r = 15 000 (рис. 32).

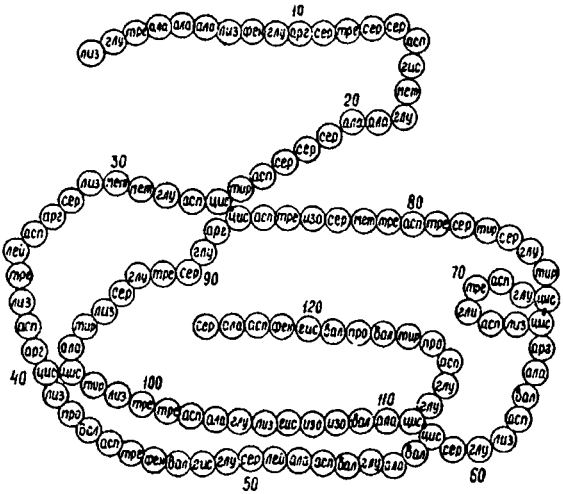


Рис. 32. Строение молекулы белка рибонуклеазы

Белок крови — **гемоглобин** — имеет M_r = 68 000.

Белки некоторых **вирусов** имеют M_r до 50 млн.

Относительная молекулярная масса белков изменяется в широких пределах: от 5 тыс. до десятков миллионов.

Вторичная структура белка (для большинства белков) — это α-спираль, которая образуется в результате скручивания полипептидной цепи за счет водородных связей между группами: —C(=O)— и —N(H)— (рис. 33).

Теоретически все —CO— и —NH— группы могут участвовать в образовании водородных связей, поэтому вторичная структура очень стабильна.

В одном витке спирали обычно содержится 3,6 аминокислотного остатка.

Вторичная структура была установлена американским химиком Л. Полингом в 1951 г.

Существуют белки, имеющие другие типы вторичной структуры.

Третичная структура белка — пространственная конфигурация спирали.

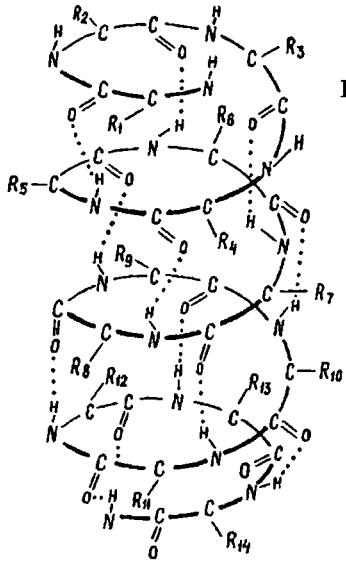


Рис. 33. Вторичная структура белковой молекулы (точками показаны водородные связи; R_1, R_2, R_3 и т. д. — радикалы аминокислотных остатков)

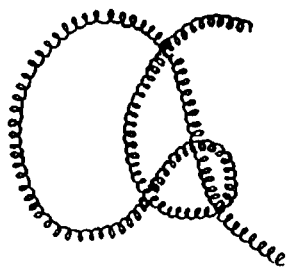


Рис. 34. Третичная структура белковой молекулы («глобула»)

У большинства белков полипептидные цепи свернуты особым образом в «клубок» — компактную «глобулу» (рис. 34). Эта структура поддерживается за счет гидрофобных взаимодействий, а также водородных, дисульфидных, ионных и других связей.

В количественном отношении наиболее важны **гидрофобные** (от греч. *гидро* — вода, *фобос* — страх) **взаимодействия.** Белок в водном растворе свертывается таким образом, чтобы его гидрофобные (водоотталкивающие) боковые цепи были внутри молекулы, а гидрофильные (растворимые) — повернуты наружу.

В результате взаимодействия между различными функциональными группами полипептидной цепи образуются **дисульфидные мостики** (—S—S—), в создании которых участвуют атомы серы серусодержащих аминокислот (например, цистеина); **солевые мостики** ($NH_3^+COO^-$) — получаются при взаимодействии карбоксильных и аминогрупп (ионная связь); **сложноэфирные мостики** $-O-C\overset{O}{\diagdown}$ — результат взаимодействия карбоксильных и гидроксильных групп.

Существуют белки, у которых третичная структура почти или совсем не выражена.

Четвертичная структура белка — способ совместной укладки нескольких полипептидных цепей; образующиеся структуры называются ассоциатами (рис. 35).

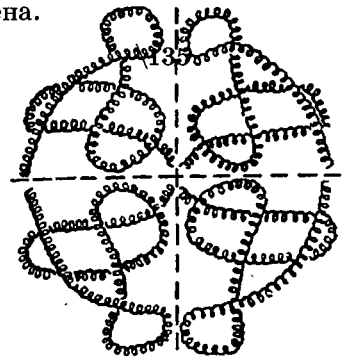


Рис. 35. Четвертичная структура белка (ассоциат, образованный четырьмя полипептидными цепями)

Например, **гемоглобин** (белок крови) — это сложный белок, макромолекула которого состоит из четырех полипептидных цепей (глобул), соединенных с четырьмя гемами — небелковыми образованиями, которые и придают крови красный цвет. В каждом геме содержится один атом двухвалентного железа, который может непрочно связывать одну молекулу кислорода. В результате такого связывания образуется оксигемоглобин, одна молекула которого переносит к тканям четыре молекулы кислорода.

Из тканей гемоглобин выносит углекислый газ, молекулы которого присоединяются к аминогруппам, содержащимся в полипептидных цепях.

Физические свойства

Свойства белков так же разнообразны, как и функции, которые они выполняют. Одни белки растворяются в воде, образуя, как правило, коллоидные растворы (например, белок яйца); другие растворяются в разбавленных растворах солей; третьи нерастворимы (например, белки покровных тканей).

Химические свойства

В радикалах аминокислотных остатков белки содержат различные функциональные группы, которые способны вступать во многие реакции. Белки вступают в реакции окисления-восстановления, этерификации, ал-

килирования, нитрования, могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями (белки амфотерны).

1. Гидролиз белков:

$$\textbf{Белки} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \textbf{Полипептиды} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \textbf{Олигопептиды} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \textbf{Дипептиды} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \alpha\textbf{-Аминокислоты}$$

2. Осаждение белков:

а) обратимое (высаливание):

$$\text{Белок в растворе} \underset{H_2O}{\overset{\text{спирт, соли } Na^+,\ K^+,\ NH_4^+,}{\rightleftarrows}} \text{Осадок белка}$$

б) необратимое (необратимая денатурация):

$$\text{Белок в растворе} \xrightarrow[\text{кислоты, УФ-лучи, } t^\circ,\ \gamma\text{-лучи}]{\text{соли тяжелых металлов, щелочи}} \text{Белок с измененной вторичной и третичной структурой}$$

Например, альбумин — яичный белок — при температуре 60—70° осаждается из раствора (свертывается), теряя способность растворяться в воде. Схема процесса денатурации белка показана на рис. 36.

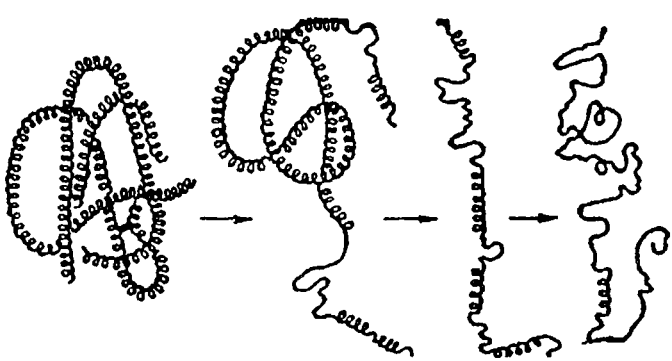
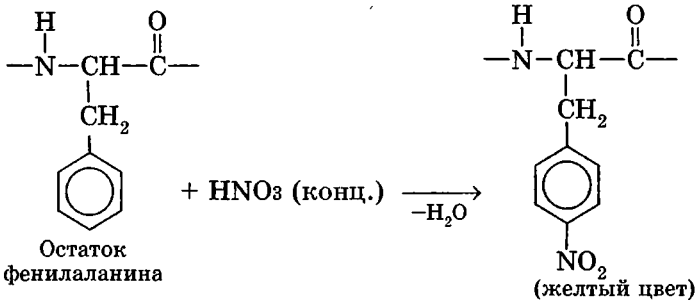


Рис. 36. Схема процесса денатурации белка (разрушение третичной и вторичной структур белковых молекул)

3. Цветные (качественные) реакции на белки:

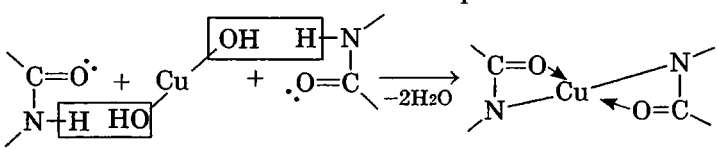
а) ксантопротеиновая реакция (на остатки аминокислот, содержащих бензольные кольца):

Белок + HNO_3 (конц.) → Желтое окрашивание



б) биуретовая реакция (на пептидные связи):

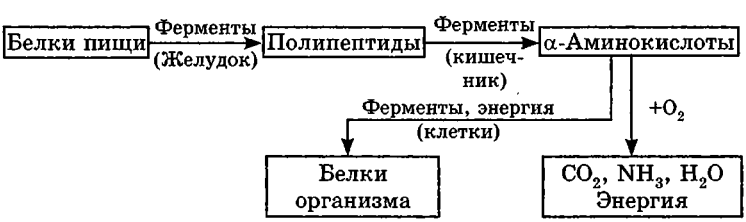
Белок + $CuSO_4$ + NaOH → Ярко-фиолетовое окрашивание
(насыщ.) (конц)



в) цистеиновая реакция (на остатки аминокислот, содержащих серу):

Белок + NaOH + $Pb(CH_3COO)_2$ → Черное окрашивание
Ацетат свинца (II)

Превращения белков в организме



Белки являются основой всего живого на Земле и выполняют в организмах многообразные функции.

Функции белков в организме

1. Пластическая	Строительный материал клетки	Например, коллаген, мембранные белки
2. Транспортная	Переносят различные вещества	Например, гемоглобин (перенос O_2 и CO_2)
3. Защитная	Обезвреживают чужеродные вещества	Например, γ-глобулин сыворотки крови
4. Энергетическая	Снабжают организм энергией	При расщеплении 1 г белка освобождается 17,6 кДж энергии
5. Каталитическая	Ускоряют протекание химических реакций в организме	Все ферменты по своей химической природе являются белками. Например, рибонуклеаза
6. Сократительная	Выполняют все виды движений, к которым способны клетки и организмы	Например, миозин (белок мышц)
7. Регуляторная	Регулируют обменные процессы	Гормоны, например, инсулин (обмен глюкозы)

Существуют белки, выполняющие специфические функции, например рецепторные, — обеспечивают передачу импульсов между нервными клетками и др.

Белки — необходимая составная часть пищи человека, отсутствие или недостаток их в пище может вызвать серьезные заболевания.

Вопросы для контроля

1. Что такое белки?
2. В чем отличие протеинов от протеидов?
3. Что называется первичной структурой белковых молекул?
4. Какую роль играют водородные связи в строении белковых молекул?
5. Что называется третичной структурой белковых молекул и за счет каких связей она поддерживается?

6. Что такое четвертичная структура белка? Объясните на примере молекулы гемоглобина.
7. Опишите физические и химические свойства белков.
8. Что такое денатурация белка? Чем она может быть вызвана?
9. Охарактеризуйте функции белков в организме.

Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Какие вещества образуются в результате гидролиза белков в организме и на что они расходуются?
2. Как доказать наличие белков в пищевых продуктах?
3. При гидролизе белка был получен аланин массой 222,5 г. Вычислите массу взятого белка, считая, что он представлял собой полимер глицилаланина.
4. Чем можно объяснить амфотерность белковых молекул?
5. Исходя из того, что полипептид содержит остатки аминокислот: аспарагиновой кислоты, фенилаланина и цистеина, приведите примеры химических реакций, свойственных этому полипептиду.

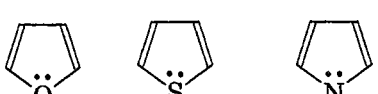
§ 11.3. Понятие о гетероциклических соединениях

● **Гетероциклическими** (греч. *heteros* — разный) **называют органические соединения, содержащие в цикле не только атомы углерода, но и атомы других элементов (N, O, S и др.), которые в этом случае называются гетероатомами.**

В цикле могут быть один, два и более гетероатомов.

Гетероциклические соединения обычно классифицируют по размеру цикла. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные гетероциклы.

Простейшие **пятичленные гетероциклы** с одним гетероатомом — *фуран, тиофен и пиррол:*



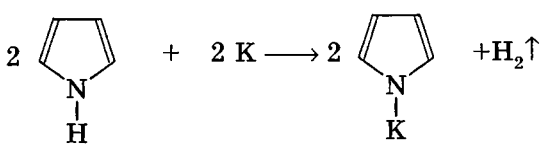
Фуран Тиофен Пиррол

Эти гетероциклы имеют плоское строение и единую π-систему из шести электронов (по одному от четырех

атомов углерода и пара электронов — от атома кислорода, серы или азота). В этом проявляется сходство данных соединений с бензолом: *пятичленные гетероциклы обладают ароматическим характером* и склонны к реакциям замещения.

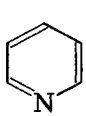
Несколько более подробно рассмотрим свойства **пиррола**. Он представляет собой бесцветную жидкость с t° кип. 130°С, плохо растворимую в воде, с характерным запахом.

По своему химическому характеру *пиррол является амфотерным соединением*. Наличие неподеленной электронной пары у атома азота обусловливает основные свойства пиррола, однако они очень ослаблены вследствие участия этой пары в образовании π-электронной системы кольца. Поэтому пиррол не образует устойчивых солей с кислотами. Кислотные свойства пиррола также выражены очень слабо, они проявляются, в частности, при взаимодействии со щелочными металлами, например:



Пиррол-калий

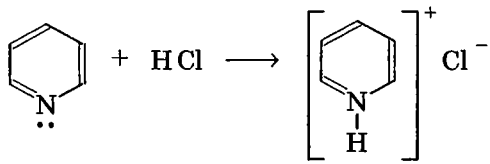
Производные пиррола являются биологически важными природными соединениями. К ним относятся красящие вещества животного и растительного происхождения — *порфирины*. Порфирин крови — *гем*, порфирин растений — *хлорофилл*, порфирин желчи — *билирубин*. В основе всех порфиринов лежит система, состоящая из четырех пиррольных ядер. В геме крови эти ядра связаны атомом железа, в хлорофилле — атомом магния.



Из **шестичленных гетероциклов** наибольшее значение имеет *пиридин:* бесцветная жидкость с t° кип. 115°С, обладающая сильным и неприятным запахом. Пиридин, как и бензол, имеет общее π-электронное облако из шести электронов. Однако его ароматические свойства выражены слабее,

чем у бензола, что объясняется менее равномерным распределением электронной плотности в кольце (влияние электроотрицательного атома азота).

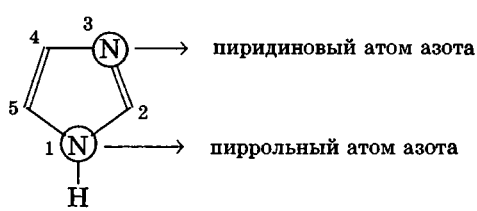
Неподеленная электронная пара атома азота в молекуле пиридина (в отличие от пиррола) не участвует в образовании единой π-электронной системы, поэтому *пиридин проявляет достаточно выраженные основные свойства* и легко образует соли с кислотами, например:



Хлорид пиридиния

Проявляя основные свойства, пиридин и его гомологи известны под общим названием *пиридиновые основания.*

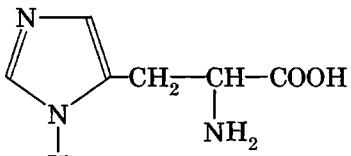
Представителем **пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами** является *имидазол:*



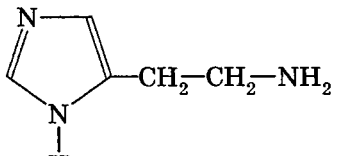
Атом N(1) в молекуле имидазола по своему характеру является *пиррольным атомом азота,* так как его неподеленная пара электронов участвует в образовании ароматической π-системы; этот атом обусловливает *слабокислотные свойства* имидазола. Атом N(3) является *пиридиновым атомом азота,* так как его неподеленная пара свободна; за счет этого атома имидазол проявляет *слабоосновные свойства.* Таким образом, имидазол представляет собой типично *амфотерное соединение.*

Многие производные имидазола встречаются в природе и имеют большое биологическое значение. Среди них особо следует отметить аминокислоту **гистидин** и

продукт ее декарбоксилирования (отщепления CO_2) — **гистамин:**



Гистидин



Гистамин

С другими гетероциклическими азотистыми основаниями вы познакомитесь при изучении § 11.4.

Вопросы для контроля

1. Какие соединения называются гетероциклическими?
2. Атомы каких элементов наиболее часто входят в состав гетероциклов?
3. Назовите простейшие пятичленные гетероциклы.
4. Почему пятичленные гетероциклы обладают ароматическим характером?
5. Почему пиррол является амфотерным соединением?
6. Какие биологически важные природные соединения являются производными пиррола?
7. Почему пиридин обладает более выраженными основными свойствами в сравнении с пирролом?
8. Назовите пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами. Чем отличаются эти гетероатомы и какие свойства данного гетероциклического соединения они обусловливают?
9. Какие биологически важные природные соединения являются производными имидазола?

§ 11.4. Нуклеиновые кислоты

● **Нуклеиновые кислоты — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), макромолекулы которых состоят из мононуклеотидов.**

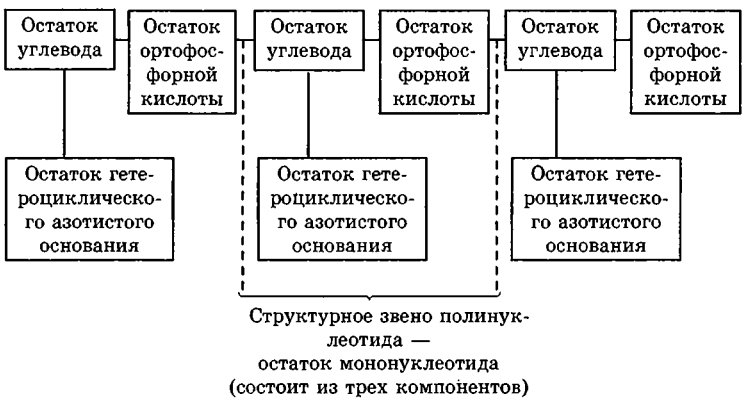
Таким образом, нуклеиновые кислоты являются **полинуклеотидами**.

Нуклеиновые кислоты впервые были обнаружены в 1868 г. швейцарским химиком Ф. Мишером в клеточном ядре, чем и объясняется их название (лат. *nucleus* — ядро).

Относительная молекулярная масса нуклеиновых кислот варьируется от 10^4 до 10^{10}.

Продуктами полного гидролиза нуклеиновых кислот являются *гетероциклические азотистые основания, углеводы (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.* Следовательно, остатки этих соединений являются структурными компонентами нуклеиновых кислот.

Фрагмент полинуклеотида

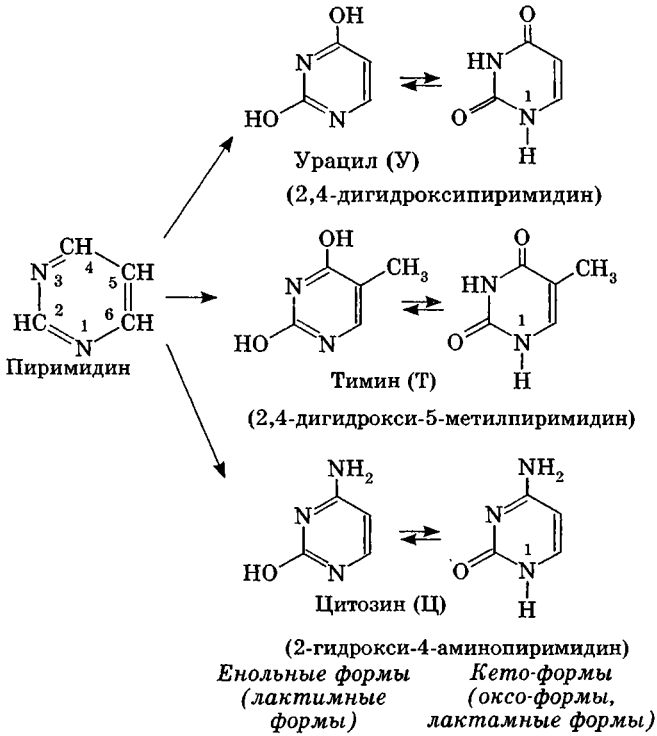


Компоненты мононуклеотидов

1. Гетероциклические азотистые основания

Рассмотрим гетероциклические азотистые основания, которые входят в состав нуклеотидов.

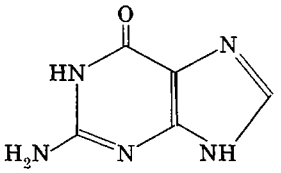
Пиримидиновые основания — производные *пиримидина* — шестичленного гетероцикла, содержащего 2 атома азота. Для пиримидиновых оснований, содержащих в молекулах ОН-группы, характерна **кетоенольная (лактам-лактимная) таутомерия,** связанная с миграцией протона между атомами азота и кислорода. Енольные формы содержат гидроксильные группы — ОН и двойные связи у одних и тех же атомов углерода в цикле пиримидина. Кето-формы содержат атомы кислорода, связанные двойной связью с атомами углерода в цикле пиримидина. В состав нуклеиновых кислот пиримидиновые основания входят в кето-формах.



Пуриновые основания — производные *пурина*, который представляет собой конденсированный гетероцикл, состоящий из цикла пиримидина и цикла имидазола:

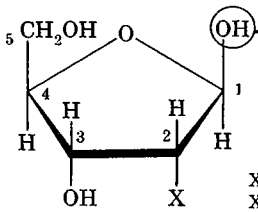


Гуанин в состав нуклеиновых кислот входит в лактамной (т.е. оксо- или кето-) форме:



2. Углеводные компоненты

Углеводы, входящие в состав нуклеотидов, содержат 5 атомов углерода (пентозы). Это β-рибоза $C_5H_{10}O_5$ и β-дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ в циклической форме:



β-Дезоксирибоза содержит в молекуле на один атом кислорода меньше, чем β-рибоза.

3. Ортофосфорная кислота

Нуклеиновые кислоты являются многоосновными кислотами, потому что в их молекулах содержатся остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4.

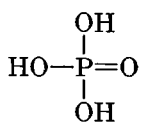
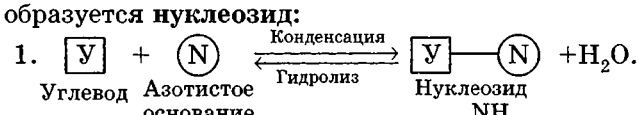
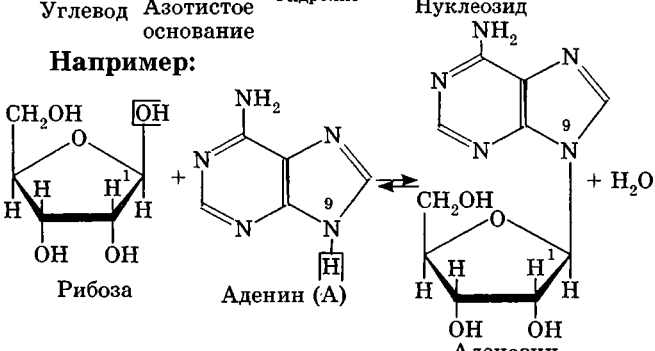


Схема образования полинуклеотида

При конденсации углевода с азотистым основанием образуется **нуклеозид:**

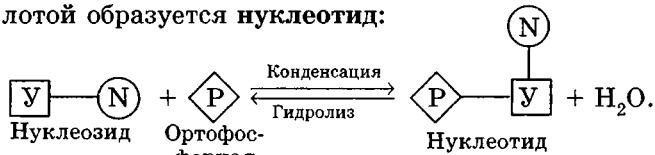


Например:

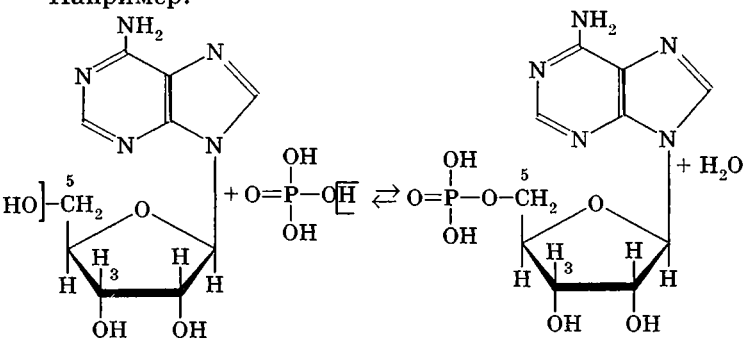


Нуклеозиды — это двухкомпонентные системы, состоящие из углеводных остатков и азотистых оснований, связанных β-гликозидной связью, которая образуется между атомами C (1) углевода и N (9) в пуриновых или N (1) в пиримидиновых азотистых основаниях.

При конденсации нуклеозида с ортофосфорной кислотой образуется **нуклеотид**:



Например:



Нуклеотиды — это фосфаты нуклеозидов, т. е. сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты (в этерификации могут участвовать OH-группы у 3-го и 5-го атомов углерода рибозы или дезоксирибозы).

Разные нуклеотиды отличаются между собой природой углеводов и азотистых оснований, которые входят в их состав (табл. 52).

В результате поликонденсации нуклеотидов образуется **полинуклеотид**:

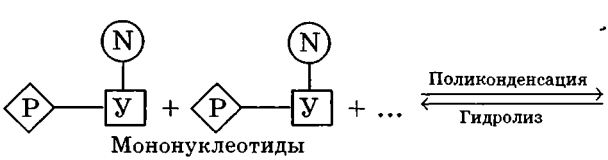
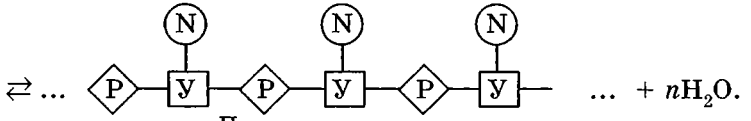


Таблица 52

Нуклеозиды и нуклеотиды

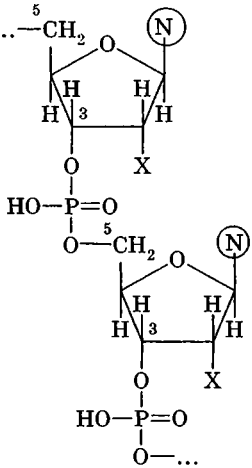
Основание	Углеводный остаток	Название нуклеозида	Название нуклеотида		
			как монофосфата*	как кислоты*	сокращенное
Аденин	Рибоза	Аденозин	Аденозин-5′-фосфат	5′-Адениловая кислота	АМФ
Аденин	Дезоксирибоза	Дезоксиаденозин	Дезоксиаденозин-5′-фосфат	5′-Дезоксиадениловая к-та	дАМФ
Гуанин	Рибоза	Гуанозин	Гуанозин-5′-фосфат	5′-Гуаниловая кислота	ГМФ
Гуанин	Дезоксирибоза	Дезоксигуанозин	Дезоксигуанозин-5′-фосфат	5′-Дезоксигуаниловая к-та	дГМФ
Цитозин	Рибоза	Цитидин	Цитицин-5′-фосфат	5′-Цитидиловая кислота	ЦМФ
Цитозин	Дезоксирибоза	Дезоксицитидин	Дезоксицитидин-5′-фосфат	5′-Дезоксицитидиловая к-та	дЦМФ
Тимин	Дезоксирибоза	Тимидин	Тимидин-5′-фосфат	5′-Тимидиловая кислота	дТМФ
Урацил	Рибоза	Уридин	Уридин-5′-фосфат	5′-Уридиловая кислота	УМФ

* Если в этерификации нуклеозида участвует ОН-группа у 3-го атома углерода углеводного остатка, то в названии нуклеотида «5′» заменяется на «3′».



Полинуклеотид

Обратите внимание, что названия пуриновых нуклеозидов имеют окончание *-озин*, а пиримидиновых нуклеозидов *-идин*. Цифра 5′ в названиях нуклеотидов указывает на то, что остаток фосфорной кислоты соединяется с 5-м атомом углерода пентозы (атомы углерода в пентозах обозначаются цифрами со штрихами, а в гетероциклических азотистых основаниях — без штрихов).



Фрагмент первичной структуры нуклеиновых кислот можно представить следующим образом:

Эфирные связи, образуемые фосфорной кислотой, соединяют атом С(3) углеводного остатка данного нуклеозида с атомом С(5) углеводного остатка последующего нуклеозида.

Нуклеиновые кислоты бывают двух типов:

	Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)	Рибонуклеиновые кислоты (РНК)
Различия в строении	1. Содержат остатки дезоксирибозы	1. Содержат остатки рибозы
	2. Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, Т	2. Содержат остатки азотистых оснований: А, Г, Ц, У
	3. Как правило, представляют собой двухцепочечные молекулы	3. В большинстве случаев одноцепочечные молекулы
Роль в живых организмах	Хранят и передают генетическую информацию	Копируют генетическую информацию, переносят ее к месту синтеза белка; участвуют в процессе синтеза белка

Нуклеиновые кислоты, как и белки, обладают первичной структурой (т. е. определенной последовательностью нуклеотидных остатков в полинуклеотидной цепи) и трехмерной (пространственной) структурой.

Трехмерная структура молекулы ДНК

Английские ученые Джеймс Уотсон и Френсис Крик в 1953 г. предложили пространственную модель молекулы ДНК.

Согласно этой модели, макромолекула ДНК представляет собой спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. 37).

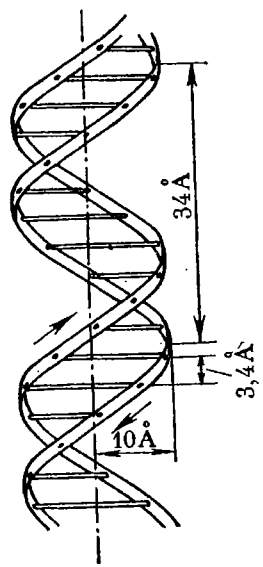


Рис. 37. Схематическое изображение двойной спирали ДНК

Азотистые основания располагаются внутри спирали. На 1 виток спирали приходится, как правило, 10 нуклеотидов.

Цепи выстраиваются в противоположных направлениях и удерживаются вместе водородными связями, образующимися между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Водородные связи образуются лишь между определенными основаниями: А=Т (соединены двумя водородными евязями); Г≡Ц (соединены тремя водородными связями). Такие пары оснований называются **комплементарными парами** (рис. 38).

Таким образом, вторичная структура ДНК — это двойная спираль, образующаяся за счет водородных связей между комплементарными парами гетероциклических оснований.

Длина молекулы ДНК хромосомы человека достигает 8 см, но умещается в хромосоме длиной в несколько нанометров. Это объясняется тем, что двухцепочечная спираль ДНК в пространстве укладывается в еще более сложную кольцевую форму, или суперспираль.

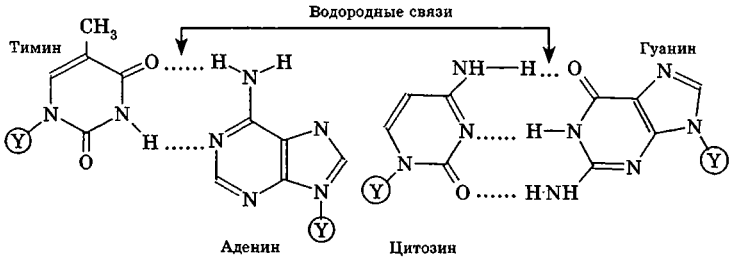


Рис. 38. Образование водородных связей между комплементарными парами оснований

Генетическая информация, необходимая для управления синтезом белков со строго определенной структурой, закодирована нуклеотидной последовательностью цепи ДНК.

В ДНК содержится всего 4 основания (А, Г, Ц, Т), кодирующей единицей для каждой аминокислоты белка является триплет (код из трех оснований), всего возможных вариантов 64 ($4^3 = 64$). Это более чем достаточно для кодирования 20 различных аминокислот, входящих в состав белков.

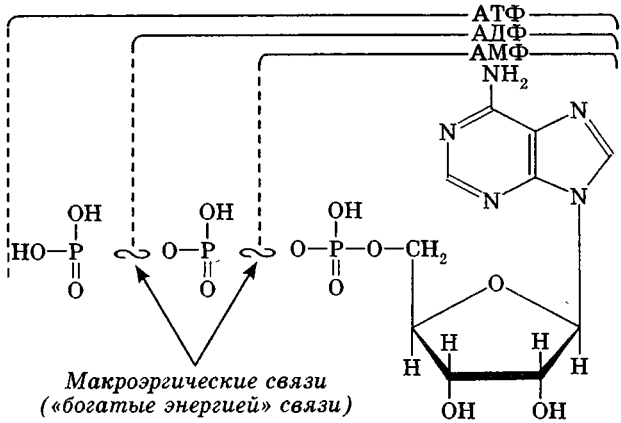
Трехмерная структура молекулы РНК

Макромолекула РНК, как правило, представляет собой одну полинуклеотидную цепь, принимающую различные пространственные формы, в том числе и спиралеобразные.

Химическая структура и биологическая роль АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты)

Роль нуклеотидов в организмах не ограничивается тем, что они являются мономерами нуклеиновых кислот.

Например, молекула аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) содержит остатки аденина, рибозы и фосфорной кислоты, т. е. по своему составу также является нуклеотидом. Существенное отличие АТФ от нуклеотида нуклеиновых кислот состоит в том, что вместо одного остатка фосфорной кислоты в АТФ содержится три таких остатка:



При окислении белков, углеводов и жиров, поступающих в организм с пищей, выделяется энергия, которая аккумулируется в АТФ, т. е. накапливается в процессе превращения аденозинмонофосфорной кислоты (АМФ) и аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) в АТФ:

За счет обратной реакции (гидролиза АТФ)

$$АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + H_3PO_4 + 40 \text{ кДж/моль}$$

запасенная в макроэргических связях энергия выделяется и используется живыми организмами на энергетические процессы: сокращение мышц, биосинтез белка, поддержание температуры тела у теплокровных животных и т. д.

Таким образом, АТФ играет центральную роль в энергетическом обмене клетки.

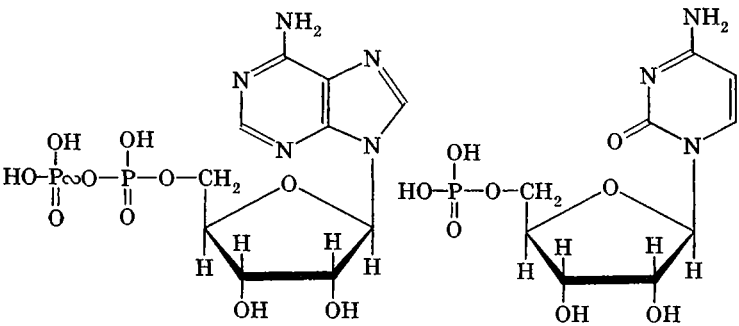
Вопросы для контроля

1. Что такое нуклеиновые кислоты?
2. Каково строение структурного звена полинуклеотида?
3. Что такое гетероциклические соединения? Какие гетероциклические азотистые основания входят в состав нуклеотидов?
4. Какие углеводные компоненты входят в состав нуклеотидов?
5. Что такое нуклеозиды?
6. Что общего и в чем отличие в строении различных нуклеотидов?

7. В чем отличие ДНК и РНК по химическому составу и строению?
8. Какова структура молекулы ДНК?
9. Что такое комплементарные пары азотистых оснований?
10. Как кодируется генетическая информация?
11. Что такое АТФ и какова ее роль в живом организме?

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Назовите следующие вещества:



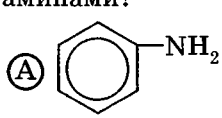
2. Какие вещества образуются при гидролизе РНК?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) тимина с дезоксирибозой; б) урацила с рибозой и ортофосфорной кислотой; в) гуанина с рибозой. Назовите образовавшиеся нуклеозиды и нуклеотид.

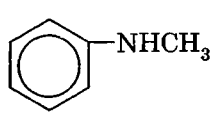
Тест № 22
по теме: «Азотсодержащие органические соединения»

(Число правильных ответов — 16)

Вариант I

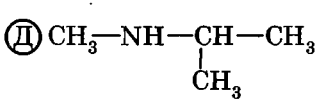
1. Какие из следующих веществ являются первичными аминами?



Б 

В $C_5H_{11}NH_2$

Г $(C_2H_5)_3N$

Д 

2. Какие реагенты и в какой последовательности нужно взять для осуществления следующих превращений: $C_2H_5NH_2 \rightarrow [C_2H_5NH_3]OH \rightarrow [C_2H_5NH_3]NO_3 \rightarrow C_2H_5NH_2$?

(А) H_2 (Б) KOH (В) $NaNO_3$ (Г) H_2O

(Д) HNO_3

3. Какие из следующих аминокислот относятся к моноаминомонокарбоновым?

(А) Серин (Б) Глутаминовая кислота

(В) Лизин (Г) Аспарагиновая кислота

(Д) Аланин

4. При взаимодействии каких веществ образуется дипептид лизилвалин?

(А) α-Аминоизовалериановая кислота и α-диаминокапроновая кислота

(Б) α-Аминопропионовая кислота и α-аминоглутаровая кислота

(В) Аминоуксусная кислота и α, ε-диаминокапроновая кислота

(Г) α-Аминовалериановая кислота и аминоуксусная кислота

5. Какое значение pH среды может иметь раствор лизина?

(А) 3 (Б) 5 (В) 7 (Г) 8

6. Какие из указанных аминокислот являются заменимыми?

(А) Аминоэтановая кислота

(Б) 2-Амино-3-метилбутановая кислота

(В) 2-Амино-3 (*n*-гидроксифенил)-пропановая кислота

(Г) 2,6-Диаминогексановая кислота

(Д) 2-Амино-3-меркаптопропановая кислота

7. Добавление каких из указанных веществ вызывает обратимое осаждение белков?

(А) $Pb(NO_3)_2$ (Б) HNO_3 (В) KCl

(Г) CH_3OH (Д) $HgCl_2$

8. Какое гетероциклическое азотистое основание не входит в состав РНК?

Ⓐ Аденин Ⓑ Гуанин

Ⓑ Тимин Ⓖ Урацил

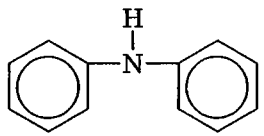
9. Какой элемент входит в качестве гетероатома в состав пиридина?

Ⓐ O Ⓑ S Ⓑ N Ⓖ P

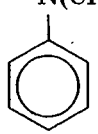
Вариант II

1. Какие из следующих веществ являются вторичными аминами?

Ⓐ $(CH_3)_3N$

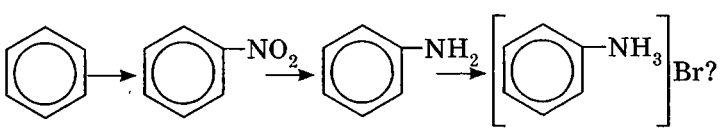
Ⓑ 

Ⓑ $C_4H_9NH_2$

Ⓖ 

Ⓓ $(C_2H_5)_2NH$

2. Какие реагенты и в какой последовательности нужно взять для осуществления следующих превращений:



Ⓐ Br_2 Ⓑ NO_2 Ⓑ HBr

Ⓖ H_2 (в момент выделения)

Ⓓ $\underset{\text{конц.}}{HNO_3} + \underset{\text{конц.}}{H_2SO_4}$

3. Какие из следующих аминокислот относятся к моноаминодикарбоновым?

Ⓐ Валин Ⓑ Аспарагиновая кислота

Ⓑ Фенилаланин Ⓖ Глутаминовая кислота

Ⓓ Цистеин

4. При взаимодействии каких веществ образуется дипептид аланиллизин?

Ⓐ Аминоэтановая кислота и 2,6-диаминогексановая кислота

Ⓑ 2-Аминопропановая кислота и 2,6-диаминогексановая кислота

Ⓒ 2-Амино-3-метилбутановая кислота и 2-аминопропановая кислота

Ⓓ Аминоэтановая кислота и α-аминопропионовая кислота

5. Какое значение pH среды может иметь раствор глутаминовой кислоты?

Ⓐ 5 Ⓑ 7 Ⓒ 8 Ⓓ 10

6. Какие из указанных аминокислот являются незаменимыми?

Ⓐ Аминобутандиовая кислота

Ⓑ 2-Амино-3-меркаптопропановая кислота

Ⓒ 2,6-Диаминогексановая кислота

Ⓓ 2-Аминопропановая кислота

Ⓔ 2-Амино-3-фенилпропановая кислота

7. Добавление каких из указанных веществ вызывает необратимое осаждение белков?

Ⓐ C_2H_5OH Ⓑ $CuSO_4$ Ⓒ K_2SO_4 Ⓓ KOH

Ⓔ H_2SO_4 (конц.)

8. Какое гетероциклическое азотистое основание не входит в состав ДНК?

Ⓐ Аденин Ⓑ Цитозин

Ⓒ Тимин Ⓓ Урацил

9. Какой элемент входит в качестве гетероатома в состав фурана?

Ⓐ O Ⓑ S Ⓒ P Ⓓ N

Раздел 12
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ

§ 12.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений (ВМС)

● **ВМС (полимеры) — это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат повторяющиеся группировки атомов.**

Классификация

1. По способам получения:

Природные	ВМС растительного и животного происхождения	Целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук и др.
Химические	Искусственные ВМС (получают путем переработки природных ВМС)	Эфиры целлюлозы и др.
	Синтетические ВМС (получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ)	Полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон и др.

2. По свойствам и применению:

а) пластмассы; б) эластомеры (каучуки, резины); в) волокна.

Строение

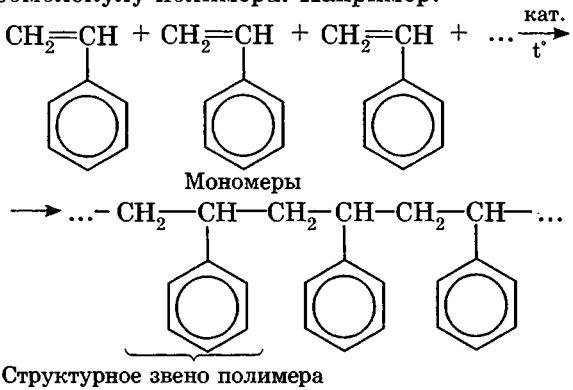
Основные структурные понятия

Мономеры — низкомолекулярные вещества, из которых образуются молекулы **полимеров.**

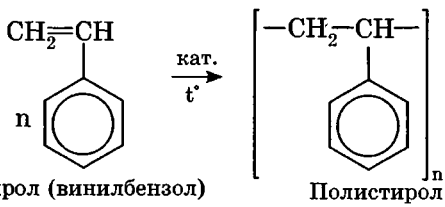
Молекулы полимеров являются макромолекулами.

Структурное звено полимера — группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера.

Степень полимеризации (n) — число, которое показывает, сколько молекул мономеров соединяются в макромолекулу полимера. Например:



или:

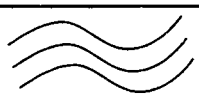
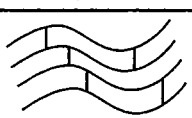


Стирол (винилбензол) Полистирол

Значения n: от нескольких сотен до сотен тысяч; n — величина не постоянная, макромолекулы одного полимера могут иметь различную длину, поэтому молекулярная масса полимеров — средняя величина:

$$M_r \text{ (полимера)} = M_r \text{ (структурного звена)} \cdot n_{ср.}$$

Геометрическая (пространственная) структура

Линейные полимеры		Целлюлоза
Разветвленные полимеры		Амилопектин
Сетчатые (сшитые) полимеры		Фенолоформальдегидные смолы, резины

Твердые полимеры могут иметь кристаллическую и аморфную структуры.

Кристаллическая структура полимера характеризуется упорядоченным взаимным расположением макромолекул. Так как молекулы велики, то одни и те же макромолекулы полимера могут проходить через кристаллические (упорядоченные) и аморфные (неупорядоченные) области.

Особые свойства (характерные для большинства ВМС)

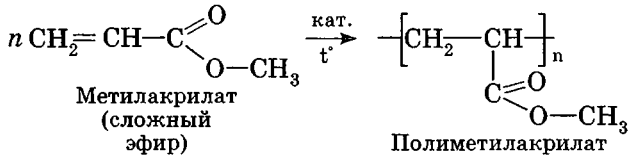
Особые свойства ВМС являются следствием большой величины их макромолекул.

1. ВМС не имеют определенной температуры плавления, плавятся в широком интервале температур, некоторые разлагаются ниже температуры плавления.
2. Не подвергаются перегонке, так как разлагаются при нагревании.
3. Не растворяются в воде или растворяются с трудом.
4. Обладают высокой прочностью.
5. Инертны в химических средах, устойчивы к воздействию окружающей среды.

Синтез полимеров

Тип реакций	Характеристика реакций	Примеры
1. Реакция полимеризации	Процесс соединения одинаковых молекул мономеров в молекулы полимеров, протекающий за счет разрыва кратных связей	Получение поливинилхлорида, полиэтилена, полиметилакрилата
2. Реакция поликонденсации	Процесс образования полимеров за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, идущий с отщеплением побочного низкомолекулярного вещества	Получение капрона, нейлона, фенолоформальдегидных смол
3. Реакция сополимеризации	Процесс образования полимеров из двух или нескольких различных мономеров	Получение бутадиенстирольного каучука

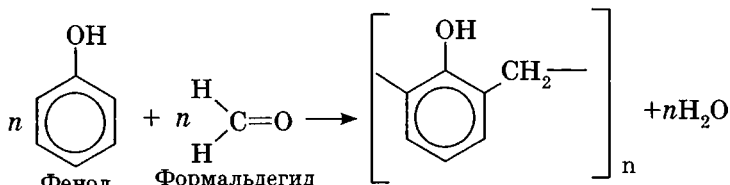
1. Реакция полимеризации:



Метилакрилат (сложный эфир)

Полиметилакрилат

2. Реакция поликонденсации:

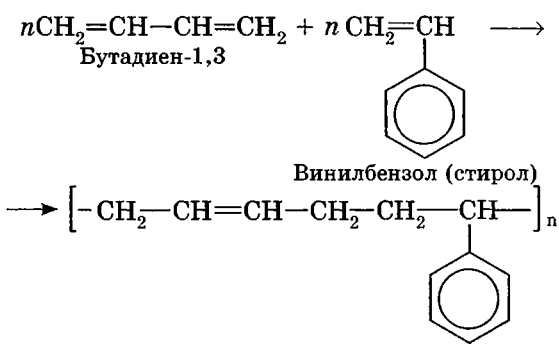


Фенол

Формальдегид

Фенолоформальдегидная смола

3. Реакция сополимеризации:



Бутадиен-1,3

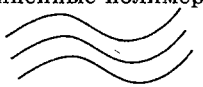
Винилбензол (стирол)

Бутадиенстирольный каучук

Пластмассы

Пластическими массами называются материалы на основе природных и синтетических ВМС (часто в состав пластмасс входят другие компоненты), способные под воздействием высокой температуры и давления принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения (пластичность).

Пластмассы широко применяются в качестве заменителей металлов, дерева и т. д.

Пластмассы	
Термопластичные	Термореактивные
Линейные полимеры 	Сетчатые полимеры 
Отсутствуют прочные связи между отдельными цепями	Существуют прочные связи между отдельными цепями
Легко плавятся, используются для переплавки	С трудом плавятся, не подвергаются переплавке
Например: полиэтилен, плексиглас (полиметилметакрилат)	Например, фенолоформальдегидные смолы, эбонит

Эластомеры (каучуки, резина)

Эластомеры — природные или синтетические ВМС с высокоэластичными свойствами.

Макромолекулы эластомеров — скрученные в клубки цепи. Цепи могут вытягиваться под действием внешней силы, после ее снятия снова скручиваются (эластичность — способность восстанавливать форму).

Применение эластомеров см. в теме «Диеновые углеводороды. Каучуки».

Волокна

Волокна — ВМС природного и синтетического происхождения, перерабатываемые в нити; характеризуются высокой упорядоченностью молекул (линейные полимеры).

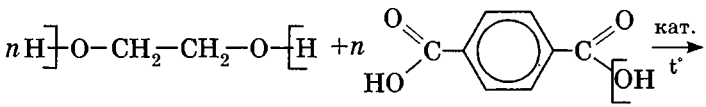
Классификация волокон

Волокна			
природные		химические	
		искусственные	синтетические
Животного происхождения (белковые)	Растительного происхождения (целлюлозные)	Продукты переработки природных полимеров	Полимеры, образуемые из низкомолекулярных веществ
Шерсть, шелк	Хлопок, лен, джут, пенька	Вискозное волокно, ацетатное волокно	Полиамиды, полиэфиры и т. д.

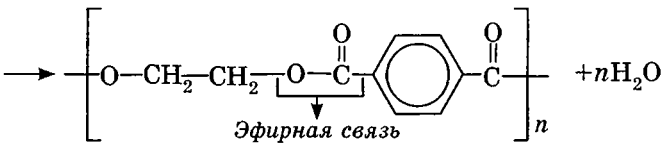
Получение химических волокон

1. Получение синтетических волокон:

а) полиэфирного волокна:



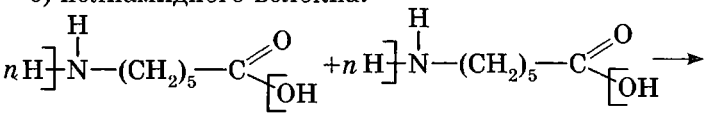
Этиленгликоль — Терефталевая кислота



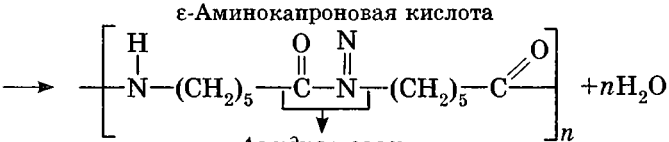
Полиэфир лавсан

Расплав лавсана пропускают через фильеры (колпачки с мельчайшими отверстиями); при этом образуются тонкие нити, которые затвердевают при охлаждении;

б) полиамидного волокна:

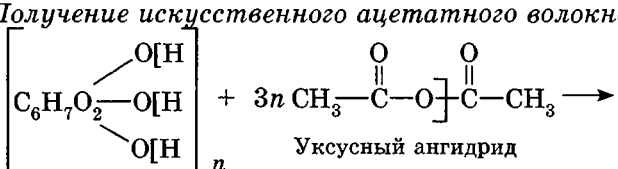


ε-Аминокапроновая кислота

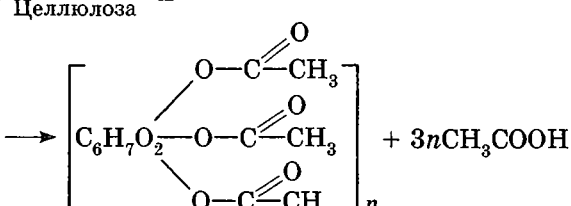


Полиамид (капрон)

2. Получение искусственного ацетатного волокна:



Целлюлоза — Уксусный ангидрид



Триацетилцеллюлоза

Диацетил- или триацетилцеллюлозу растворяют в ацетоне, пропускают через фильеры, удаляют растворитель теплым воздухом; в результате образуются тонкие нити.

Искусственные и синтетические волокна заменяют природные при изготовлении тканей, канатов.

Вопросы для контроля

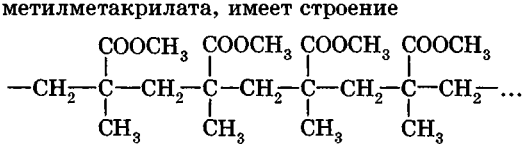
1. Какие вещества называются высокомолекулярными соединениями?
2. Как можно классифицировать ВМС?
3. Чем различаются понятия «мономер», «структурное звено полимера»?
4. Что показывает степень полимеризации?
5. Чему равна молекулярная масса полимера?
6. Какую геометрическую (пространственную) структуру могут иметь ВМС?
7. Каковы особые свойства ВМС и чем они обусловлены?
8. Что такое реакции: полимеризации, поликонденсации, сополимеризации?
9. Чем отличаются между собой пластмассы и эластомеры?
10. Как классифицируют волокна? Приведите примеры волокон различного типа.

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Сколько изопреновых звеньев должна содержать макромолекула натурального каучука при молекулярной массе, равной одному миллиону?
2. Из изобутилена, подобно этилену, можно получить полимер. Напишите уравнение реакции полимеризации.
3. Сколько структурных звеньев входит в макромолекулу поливинилхлорида с молекулярной массой 350 000?
4. Напишите схему образования синтетического волокна полиакрилонитрила (нитрон) из акрилонитрила:

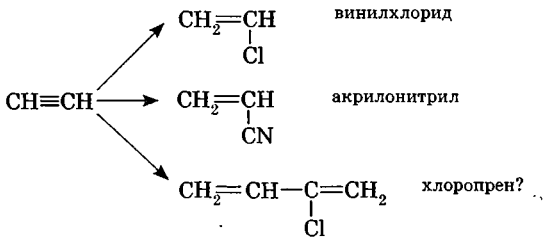
$$CH_2{=}CH{-}CN$$

5. Широко распространенный полимер полиметилметакрилат (оргстекло, или плексиглас), который получают полимеризацией метилметакрилата, имеет строение



Найдите структурное звено полимера и напишите структурную формулу мономера.

6. Как осуществить синтез указанных мономеров на основе ацетилена:



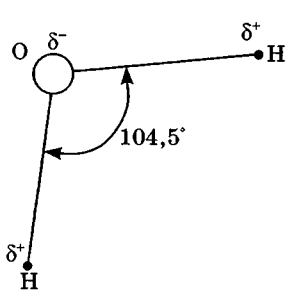
7. При сжигании смеси бензола и стирола выделился оксид углерода (IV) объемом 89,6 л (н. у.). При полимеризации такого же количества стирола, какое содержится в смеси, образуется 16,64 г полистирола (выход 80%). Определите массовые доли бензола и стирола в смеси.
8. Как можно получить поливинихлорид, имея карбид кальция, воду, хлорид натрия, серную кислоту? Напишите уравнения реакций.

§ 12.2. Вода, ее физические и химические свойства

Изучив свойства неорганических и органических веществ, а также вопросы общей химии, можно дать полный комплексный ответ на вопрос о свойствах одного из важнейших химических соединений — воды — в том объеме, в каком это требуется от абитуриента на вступительных экзаменах по химии.

I. Строение молекулы H_2O

Подробно вопрос о строении молекулы воды рассматривался в теме «Химическая связь». Напомним, что молекула H_2O имеет **угловое строение,** угол между связями ∠H—O—H = 104,5°.



Связи O—H в молекуле H_2O являются полярными, на атоме кислорода существует частичный

отрицательный заряд δ^-, на атомах водорода — частичный положительный заряд δ^+.

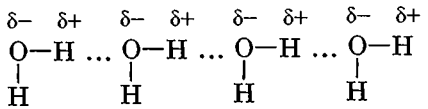
В целом молекула H_2O является полярной молекулой, т.е. **диполем:** $\overset{+}{\bigcirc}\!\!-\!\!\overset{-}{\bigcirc}$ Атом кислорода в молекуле воды имеет две неподеленные электронные пары на внешнем слое.

II. Физические свойства

При обычных условиях вода — жидкое прозрачное вещество без цвета, вкуса и запаха. Плотность жидкой воды имеет максимальное значение 1 г/см^3 (1000 кг/м^3) при 4°С. При более низких и более высоких температурах плотность воды уменьшается.

При 0°С вода переходит из жидкого в твердое состояние (лед). Плотность льда меньше плотности воды, и поэтому он плавает на ее поверхности (это одна из аномалий воды, так как плотность всех других веществ в твердом состоянии больше, чем в жидком).

При 100°С вода кипит и переходит в газообразное состояние (водяной пар). Вода имеет аномально высокую температуру кипения по сравнению со своими аналогами (H_2S, H_2Se и H_2Te при обычных условиях являются газами). Это объясняется тем, что молекулы воды находятся в ассоциированном состоянии за счет образования межмолекулярных водородных связей:



или $(H_2O)_x$.

При комнатной температуре степень ассоциации $x \approx 2—4$.

Исключительно высокой является теплоемкость воды. С этим связаны важная роль природных водоемов в качестве аккумуляторов теплоты, использование воды в охладительных системах различных двигателей. Поддержание определенной температуры живых организмов при существенных изменениях температуры окружающей среды также в значительной степени обусловлено большой теплоемкостью воды.

Вода — наиболее универсальный растворитель. Молекулы воды представляют собой диполи, поэтому вода является полярным растворителем. Она хорошо растворяет ионные соединения и вещества, состоящие из полярных молекул. Значительно хуже растворяются в воде вещества, состоящие из неполярных молекул. В этом смысл давно установленного правила: «Подобное растворяется в подобном».

III. Вода в природе

Вода — самое распространенное на Земле вещество. 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 км^3. Почти столько же воды находится в физически и химически связанном состоянии, например в природных кристаллогидратах: глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, бокситах $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 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.

Организмы животных и растений содержат от 50 до 90% воды. В организме человека она составляет около 65% от массы тела. Бóльшая часть воды в организме находится внутри клеток (70%), около 23% составляет межклеточная вода, а остальная (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.

IV. Химические свойства

Вода — одно из наиболее реакционноспособных веществ. Изучая свойства неорганических и органических веществ, мы рассматривали множество реакций с участием воды. Систематизируем эти сведения.

1. Окислительно-восстановительные свойства

В молекуле воды и водород, и кислород находятся в устойчивых степенях окисления соответственно +1 и −2.

Поэтому *вода не обладает сколько-нибудь ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами.* Окислительно-восстановительные реакции возможны при взаимодействии воды только с очень активными восстановителями или очень активными окислителями.

Так, вода при обычной температуре взаимодействует с такими сильнейшими восстановителями, как щелочные и щелочноземельные металлы:

$$2Na + \overset{+1}{2H_2O} = 2NaOH + H_2^0\uparrow$$

Окислитель

$$Ca + \overset{+1}{2H_2O} = Ca(OH)_2 + H_2^0\uparrow$$

При нагревании возможно взаимодействие воды или водяного пара и с менее активными металлами:

$$Mg + \overset{+1}{2H_2O} \overset{t^\circ}{=\!=} Mg(OH)_2 + H_2^0\uparrow$$

$$3Fe + \overset{+1}{4H_2O} \overset{t^\circ}{=\!=} Fe_3O_4 + 4H_2^0\uparrow$$

В роли **окислителя** вода выступает также при взаимодействии с гидридами щелочных и щелочноземельных металлов, являющихся очень сильными восстановителями:

$$\overset{-1}{NaH} + \overset{+1}{H_2O} = NaOH + H_2^0\uparrow$$

При взаимодействии с таким сильнейшим окислителем, как фтор, вода выступает в роли восстановителя:

$$2F_2 + \overset{-2}{2H_2O} = 4HF + O_2^0$$

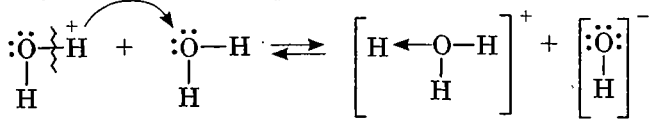
Восстановитель

При температуре выше 1000°С водяной пар разлагается на водород и кислород, т. е. происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс:

$$\overset{+1\ -2}{2H_2O} \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 2H^0{}_2 + O_2^0$$

2. *Кислотно-основные свойства*

Для жидкой воды характерна самоионизация. Молекулы ее взаимно влияют друг на друга. Тепловое движение частиц вызывает ослабление и гетеролитический разрыв связей О—Н в отдельных молекулах воды. При этом протон присоединяется к атому кислорода соседней молекулы воды по донорно-акцепторному механизму:



или:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Ион гидроксония}}{H_3O^+} + \underset{\text{Гидроксид-ион}}{OH^-}$$

В сущности ион гидроксония является гидратированным ионом водорода $H^+ \cdot H_2O$, поэтому упрощенно процесс ионизации воды обычно выражают следующим уравнением:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Таким образом, при ионизации одновременно образуются ионы H^+ и OH^-, т.е. вода является **амфотерным электролитом**. Но степень ионизации воды незначительна. При комнатной температуре примерно лишь одна из 10^8 молекул воды находится в диссоциированной форме, что подтверждается весьма низкой электропроводностью чистой воды. Вода — **очень слабый электролит,** ее константа диссоциации и ионное произведение при 25°С равны:

$$K_д = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16};$$

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

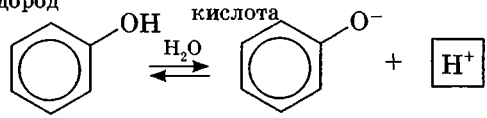
Концентрации ионов H^+ и OH^- в воде равны 10^{-7} моль/л. Поэтому вода не проявляет сколько-нибудь выраженных кислотных или основных свойств.

Однако вода оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты. Под действием

диполей воды полярные ковалентные связи в молекулах растворенных веществ превращаются в ионные, в результате чего растворы многих веществ в воде проявляют кислотные свойства:

$$HCl \xrightleftharpoons{+H_2O} \boxed{H^+} + Cl^-; \quad CH_3COOH \xrightleftharpoons{+H_2O} CH_3COO^- + \boxed{H^+};$$

Хлороводород — Уксусная кислота



Фенол

Присоединением протона молекулы воды к молекулам некоторых растворенных веществ обусловлены основные свойства водных растворов этих веществ:

$$NH_3 + H|OH \rightleftarrows NH^+_4 + \boxed{OH^-}$$

Аммиак

$$CH_3{-}NH_2 + H|OH \rightleftarrows [CH_3NH_3]^+ + \boxed{OH^-}$$

Метиламин

3. Реакции гидратации

Полярность и малые размеры молекулы воды определяют ее сильные гидратирующие свойства.

● **Гидратация — это присоединение воды к веществу.**

а) Гидратация ионов

При растворении в воде электролитов образующиеся в результате электролитической диссоциации ионы присоединяют определенное число молекул воды и существуют в растворе в виде гидратированных ионов. Прочность связей между ионом и молекулами воды зависит от природы иона, его заряда, размера, строения электронной оболочки, а также от концентрации и температуры раствора.

Некоторые ионы образуют столь прочные связи с молекулами воды, что их гидратированные ионы могут существовать не только в растворе, но и в твердом состоянии. Этим объясняется образование кристаллогидратов типа медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др., а также большого числа аквокомплексов, например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Pt(H_2O)_4]Cl_4$ и др.

б) Гидратация оксидов

При гидратации кислотных оксидов образуются кислоты:

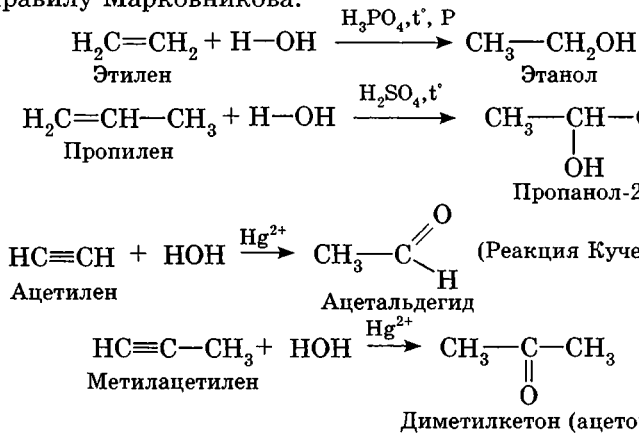
$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

При гидратации основных оксидов образуются основания:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$; $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$

в) Гидратация органических соединений

Непредельные углеводороды (алкены и алкины) вступают в реакции гидратации, в результате которых образуются кислородсодержащие органические соединения. Присоединение воды к непредельным УВ подчиняется правилу Марковникова:



4. Реакции гидролиза

● **Гидролизом называется процесс разложения веществ в результате обменного взаимодействия между молекулами вещества и молекулами воды.**

а) Гидролиз солей

Подробно гидролиз солей рассматривался при изложении соответствующей темы. Здесь ограничимся лишь несколькими примерами.

Гидролиз по аниону соли:

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$;

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; pH > 7 (щелочная среда)

Гидролиз по катиону соли:

$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows FeOHCl_2 + HCl$;

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$; pH < 7 (кислая среда)

Гидролиз по катиону и аниону соли:

$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$;

$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$,

pH ≈ 7 (среда, близкая к нейтральной)

Необратимый (полный) гидролиз:

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

б) Гидролиз карбидов металлов является одним из способов получения углеводородов:

$$\underset{\text{Карбид алюминия}}{Al_4C_3} + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + \underset{\text{Метан}}{3CH_4\uparrow}$$

$$\underset{\text{Карбид кальция}}{CaC_2} + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{Ацетилен}}{C_2H_2\uparrow}$$

в) Гидролиз галогеналканов является одним из способов получения спиртов:

$$\underset{\text{Хлорэтан}}{C_2H_5Cl} + HOH \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} + HCl$$

$$\underset{\text{1,2-Дихлорэтан}}{CH_2(Cl)-CH_2(Cl)} + 2HOH \xrightarrow{Na_2CO_3} \underset{\text{Этиленгликоль}}{CH_2(OH)-CH_2(OH)} + 2HCl$$

При *гидролизе дигалогеналканов,* в которых оба атома галогена находятся при одном углеродном атоме, образуются альдегиды или кетоны, например:

$$\underset{\text{1,1-Дихлорэтан}}{CH_3-CHCl_2} + HOH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{Ацетальдегид}}{CH_3-C(=O)-H} + 2HCl$$

$$\underset{\text{2,2-Дихлорпропан}}{CH_3-C(Cl_2)-CH_3} + HOH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{Ацетон}}{CH_3-C(=O)-CH_3} + 2HCl$$

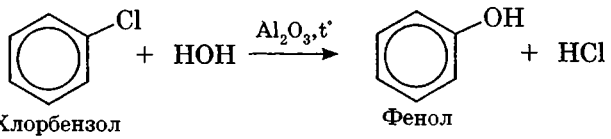
г) Гидролиз алкоголятов металлов

В присутствии воды алкоголяты металлов разлагаются с образованием спиртов и гидроксидов металлов:

$$\underset{\text{Этилат натрия}}{C_2H_5ONa} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} + NaOH$$

д) Гидролиз галогенпроизводных бензола

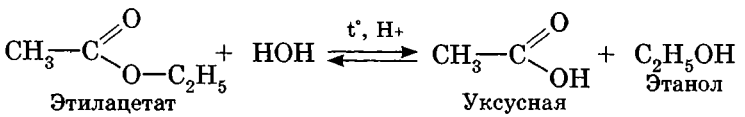
Основным продуктом гидролиза этих веществ является фенол:



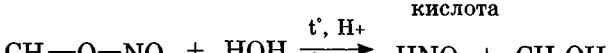
Хлорбензол — Фенол

е) Гидролиз сложных эфиров

Гидролиз сложных эфиров — реакция, обратная реакции этерификации. Продуктами гидролиза сложных эфиров являются кислота и спирт:



Этилацетат — Уксусная кислота — Этанол



Метилнитрат — Азотная кислота — Метанол

К этому же типу реакций относится гидролиз жиров, являющихся сложными эфирами трехатомного спирта — глицерина.

Гидролиз жиров в организме катализируется ферментами, называемыми липазами.

ж) Гидролиз ди- и полисахаридов

При гидролизе дисахарида образуются один или два моносахарида. Например, при гидролизе мальтозы образуется только α-глюкоза, так как молекула этого дисахарида состоит из остатков двух молекул α-глюкозы:

$$\underset{\text{Мальтоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + HOH \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \underset{\text{α-Глюкоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

Молекула сахарозы состоит из остатков α-глюкозы и β-фруктозы, поэтому эти простые углеводы и образуются при гидролизе сахарозы:

$$\underset{\text{Сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + HOH \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \underset{\text{α-Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{β-Фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Гидролиз полисахаридов обычно представляет собой многоступенчатый процесс, но конечным продуктом этого процесса является тот или иной моносахарид. Например, суммарное уравнение гидролиза крахмала можно записать так:

$$\underset{\text{Крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ t^\circ} \underset{\alpha\text{-Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

В организме гидролиз крахмала катализируется ферментами, называемыми амилазами.

3) Гидролиз белков

Гидролиз белков также представляет собой многостадийный процесс, конечным продуктом которого являются аминокислоты. В организме этот процесс протекает с участием протеолитических ферментов (протеазы).

Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. С какими из следующих веществ взаимодействует вода: CuO, Na, CaO, KOH, F_2, SiO_2, SO_3, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_5Cl, Ag, C_2H_2? Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$$H_2O \begin{cases} \nearrow H_2 \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \xrightarrow{+H_2O} \\ \searrow O_2 \rightarrow Na_2O \rightarrow NaOH \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \xrightarrow{+H_2O} \end{cases}$$

3. При обработке 7,2 г гидридов калия и натрия водой образовалось 250 мл раствора гидроксидов. Определите состав смеси гидридов, если для нейтрализации 50 мл полученного раствора израсходовано 20 мл 2М раствора соляной кислоты.
4. Определите массу воды, в которой нужно растворить 426 г оксида фосфора (V), чтобы образовался 49%-й раствор ортофосфорной кислоты.
5. В эвдиометре взорвали смесь, содержащую водород объемом 12 мл и кислород объемом 10 мл. Полностью ли израсходуются газы? Если нет, то какой из них и в каком объеме останется?
6. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих веществ: а) силиката калия; б) мальтозы; в) хлорида меди (II); г) изопропилацетата. Назовите продукты гидролиза.
7. Имеется смесь обычной и тяжелой воды. Определите массовую долю тяжелой воды в смеси, если массовая доля кислорода в смеси равна 86%. (Тяжелая вода D_2O — вода, содержащая изотоп водорода — дейтерий D, т. е. ^2_1H.)

Приложения

1. Тривиальные и исторические названия некоторых химических веществ

Азофоска (минеральное удобрение) — смесь фосфатов аммония и нитрата калия
Алебастр — $2CaSO_4 \cdot H_2O$
Алюмокалиевые квасцы — $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$
Аммиачная селитра (минеральное удобрение) — NH_4NO_3
Аммофос (минеральное удобрение) — смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$
Ангидрит — $CaSO_4$
Английская соль — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Асбест — $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Барит — $BaSO_4$
Баритовая вода — насыщенный водный раствор гидроксида бария $Ba(OH)_2$
Белая глина, см. *каолин*
Белильная известь — раствор хлора Cl_2 в известковой воде; главным компонентом является $CaOCl_2$
Берлинская лазурь — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Благородные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон
Благородные металлы, см. металлы благородные
Боксит — $Al_2O_3 \cdot xH_2O$
Болотный газ — CH_4
Бура — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Бурый газ — NO_2

Веселящий газ — N_2O
Водяной газ — смесь CO и H_2

Гашеная известь — $Ca(OH)_2$
Гипосульфит натрия — $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
Гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Глауберова соль — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Глинозем — Al_2O_3
Горькая соль, см. *английская соль*
Гремучий газ — смесь двух объемов H_2 и одного объема O_2

Диаммофос (минеральное удобрение) — $(NH_4)_2HPO_4$
Доломит — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$

Едкий барит — $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Едкий натр — $NaOH$
Едкое кали — KOH

Жавелевая вода — раствор хлора Cl_2 в водном растворе гидроксида натрия или гидроксида калия; главный компонент — гипохлорит натрия $NaClO$ или калия $KClO$
Железные квасцы — $Me[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$, где Me — ионы щелочных металлов или катион аммония NH_4^+
Железный колчедан — FeS_2
Железный купорос — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Желтая кровяная соль — $K_4[Fe(CN)_6]$
Жженая известь — CaO
Жженый гипс, см. *алебастр*
Жидкое стекло — водный раствор силиката натрия Na_2SiO_3

Известковая вода — насыщенный водный раствор гидроксида кальция
Известняк — $CaCO_3$
Индийская селитра, см. *калиевая селитра*

Йодоформ — CHI_3

Калиевая селитра (минеральное удобрение) — KNO_3
Каломель — Hg_2Cl_2
Кальциевая селитра (минеральное удобрение) — $Ca(NO_3)_2$
Кальцит — $CaCO_3$
Каменная соль — $NaCl$
Каолин — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Карбамид — $CO(NH_2)_2$
Карбин — аллотропная модификация углерода, имеющая линейное строение
Карборунд — SiC
Каустик — $NaOH$
Кварц — SiO_2
Киноварь — HgS
Кипелка, см. *жженая известь*
Корунд — Al_2O_3
Красная кровяная соль — $K_3[Fe(CN)_6]$
Кремнезем — SiO_2
Криолит — Na_3AlF_6
Кристаллическая сода — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Купоросное масло — концентрированная H_2SO_4

Ляпис — $AgNO_3$

Магнезит — $MgCO_3$
Магнезия жженая — MgO
Магнитный железняк — Fe_3O_4

Малахит — $(CuOH)_2CO_3$
Марганцовка — водный раствор $KMnO_4$
Медный колчедан — $CuFeS_2$
Медный купорос — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Мел — $CaCO_3$
Металлы
— *актиноиды* — $_{90}Th$ — $_{103}Lr$
— *благородные* — Ag, Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir
— *лантаноиды* — $_{58}Ce$ — $_{71}Lu$
— *легкие* ($\rho < 5$ г/см^3) — Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Al
— *легкоплавкие* ($t_{пл.} < 1000$°C) — Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, Mg и др.
— *переходные* — *d*- и *f*-элементы
— *радиоактивные* — Fr, Ra, U, Tc, актиноиды
— *рассеянные* — Ga, In, Tl, Ge, Hf, Re
— *редкоземельные* — Sc, Y, La, лантаноиды
— *тугоплавкие* ($t_{пл.} > 1000$°C) — Ti, Ir, Hf, W, Nb, Ta, Cr, Mo, V, Re
— *тяжелые* ($\rho > 5$ г/см^3) — Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb и др.
— *цветные* — Ag, Au, Cu, Mn, Co, Ni, Cr и др.
— *черные* — железо Fe и его сплавы
— *щелочноземельные* — Ca, Sr, Ba, Ra
— *щелочные* — Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
Мочевина, см. *карбамид*
Мрамор — $CaCO_3$

Натронная известь — смесь гашеной извести $Ca(OH)_2$ с едким натром NaOH
Нашатырь — NH_4Cl
Негашеная известь, см. *жженая известь*
Нитрофос (минеральное удобрение) — азотно-фосфорное удобрение
Нитрофоска (минеральное удобрение) — азотно-фосфорно-калийное удобрение:

$$(NH_4)_2HPO_4 + NH_4NO_3 + KNO_3 + CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + KCl$$

Обжиговый газ — газовая смесь, полученная при обжиге пирита FeS_2
Олеум — раствор SO_3 в безводной серной кислоте H_2SO_4

Песок, см. *кремнезем*
Пирит, см. *железный колчедан*
Пиролюзит — MnO_2
Питьевая сода — $NaHCO_3$
Плавиковая кислота — HF
Поваренная соль, см. *каменная соль*
Поташ — K_2CO_3
Преципитат (минеральное удобрение) — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Пушонка, см. *гашеная известь*

Растворимое стекло, см. *жидкое стекло*
Роданиды (тиоцианаты) — соли роданистой (тиоциановой) кислоты
Роданистая кислота — $HCNS$
Рудничный газ, см. *болотный газ*

Сажа — тонкодисперсный углерод C
Сажа белая — аморфный SiO_2
Свинцовый сахар — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$
Серный колчедан, см. *железный колчедан*
Сильвинит — $NaCl \cdot KCl$
Синильная кислота — HCN
Сода
— *кальцинированная* — Na_2CO_3
— *каустическая (каустик)* — $NaOH$
— *кристаллическая* — $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
— *питьевая* — $NaHCO_3$
Соль Мора — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Соляная кислота — HCl
Сулема — $HgCl_2$
Сухой лед — твердый диоксид углерода CO_2

Тальк — $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Тиоциановая кислота, см. *роданистая кислота*
Туки — минеральные удобрения

Угарный газ — CO
Углекислота — раствор диоксида углерода CO_2 в воде
Уксус — 6—9%-й водный раствор уксусной кислоты CH_3COOH
Уксусная соль — $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Флюорит — CaF_2
Фосген — $COCl_2$
Фосфорит — $Ca_3(PO_4)_2$
Фосфоритная мука — минеральное удобрение, получаемое из фосфоритов
Фреоны — фтор- и фторхлорпроизводные метана и этана

Халькопирит, см. *медный колчедан*
Хлорная вода — водный раствор хлора
Хлорная известь, см. *белильная известь*
Хромовая смесь — смесь равных объемов насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной H_2SO_4
Хромовые квасцы — $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$
Хромпик — $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$

Царская водка — смесь концентрированных кислот HNO_3 и HCl в объемном соотношении 1 : 3
Цинковая обманка — ZnS
Цинковый купорос — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Чилийская селитра (минеральное удобрение) — $NaNO_3$

2. Качественные реакции

I. НА КАТИОНЫ

Определяемый катион	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдаемые явления
Ag^+	Cl^-	$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$	Белый осадок
Ba^{2+}	SO_4^{2-}	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$	Белый осадок
	Пламя	Изменение окраски пламени	Желто-зеленое
Ca^{2+}	Пламя	Изменение окраски пламени	Кирпично-красное
Fe^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($K_3[Fe(CN)_6]$)	$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ Турнбулева синь	Темно-синий осадок
Fe^{3+}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($K_4[Fe(CN)_6]$)	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$ Берлинская лазурь	Темно-синий осадок
	SCN^- (NH_4SCN)	$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$ Роданид железа (III)	Кроваво-красное окрашивание
H^+ (избыток)	Метилоранж	Изменение цвета индикатора	Оранжевая окраска переходит в красную
	Лакмус	Изменение цвета индикатора	Фиолетовое окрашивание переходит в красное
K^+	Пламя	Изменение окраски пламени	Фиолетовое
Li^+	Пламя	Изменение окраски пламени	Ярко-красное
Na^+	Пламя	Изменение окраски пламени	Желтое
NH_4^+	OH^- (щелочи)	$NH^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$	Запах аммиака или посинение влажной лакмусовой бумаги

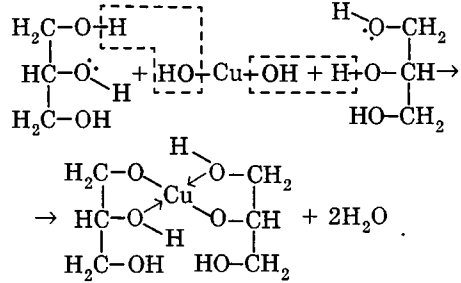
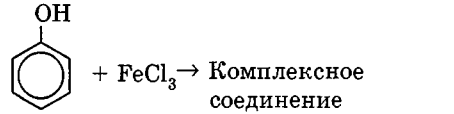
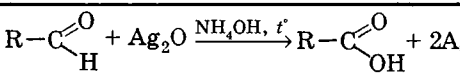
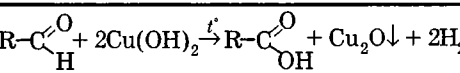
II. НА АНИОНЫ

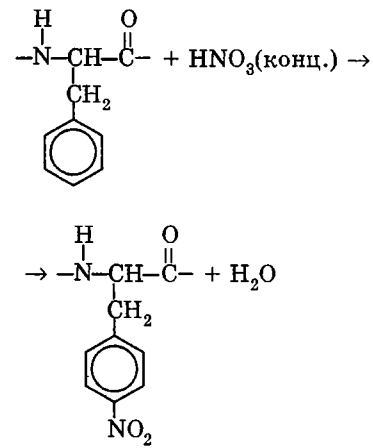
Анион	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдаемые явления
Cl^-	$Ag^+(AgNO_3)$	$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$	Белый осадок
CO_3^{2-}	H^+ (кислоты)	$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O+CO_2\uparrow$	Выделяется газ (см. качественную реакцию на CO_2)
HCO_3^-	H^+ (кислоты)	$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2\uparrow$	Выделяется газ (см. качественную реакцию на CO_2)
OH^- (избыток)	Метилоранж	Изменение цвета индикатора	Оранжевая окраска переходит в желтую
	Лакмус	Изменение цвета индикатора	Фиолетовая окраска переходит в синюю
	Фенолфталеин	Изменение цвета индикатора	Появляется малиновое окрашивание
S^{2-}	Pb^{2+}	$S^{2-} + Pb^{2+} = PbS\downarrow$	Черный осадок
SO_4^{2-}	Ba^{2+} ($BaCl_2$)	$SO_4^{2} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$	Белый осадок

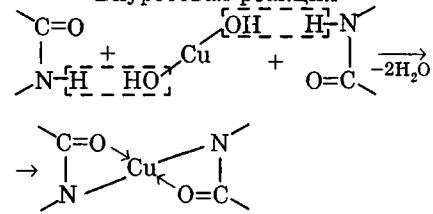
III. НА НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещество	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдаемые явления
CO_2	Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ (известковая вода)	$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$ При дальнейшем пропускании CO_2: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$	Белый осадок (раствор мутнеет) Осадок растворяется
NH_3	HCl	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	Белый дым

Вещества	Функциональные и другие группы атомов	Реагенты	Примеры реакций	Наблюдаемые явления
1	2	3	4	5
Алкены, алкадиены и другие соединения, содержащие двойные связи	>C=C< одна или две двойные связи	Br_2 (бромная вода)	$CH_3-CH=CH-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_3$	Обесцвечивание бромной воды
		Р-р $KMnO_4$	$H_2C=CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow{OH^-} H_2C(OH)-CH_2(OH)$	Исчезновение розовой окраски
Алкины и другие соединения, содержащие тройные связи	−C≡C− тройная связь	Br_2 (бромная вода)	$HC\equiv C-CH_2-CH_3 + 2Br_2 \rightarrow HC(Br)_2-C(Br)_2-CH_2-CH_3$	Обесцвечивание бромной воды
		Р-р $KMnO_4$	$CH\equiv CH + 4[O] \rightarrow (COOH)_2$ $CH_3-C\equiv CH + 3[O] + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCOOH$	Исчезновение розовой окраски

1	2	3	4	5
Многоатомные спирты, моносахариды, дисахариды	Две или более гидроксогруппы —OH	$Cu(OH)_2$ (свежеприготовленный, в щелочной среде)		Голубой осадок $Cu(OH)_2$ растворяется, образуется раствор ярко-синего цвета
Фенолы	Гидроксогруппы —OH, связанные с бензольным ядром	Р-р $FeCl_3$		Изменение цвета (в случае фенола — фиолетовая окраска)
Альдегиды, альдозы, восстанавливающие дисахариды	Альдегидная группа	Ag_2O (р-р в NH_4OH)		«Серебряное зеркало» на стенках пробирки
		$Cu(OH)_2$ (свежеприготовленный осадок)		Выпадает осадок кирпично-красного цвета

Крахмал		Р-р I_2	$(C_6H_{10}O_5)_n + I_2 \rightarrow$ комплексное соединение	Появляется сине-фиолетовое окрашивание
Белки	Фенильные радикалы в остатках некоторых аминокислот (например, фенилаланина)	HNO_3 (конц.)	Ксантопротеиновая реакция 	Появляется желтое окрашивание

	Пептидные связи	$CuSO_4$ (насыщ.) + NaOH (конц.)	Биуретовая реакция 	Образуется раствор ярко-фиолетового цвета
	Серусодержащие остатки аминокислот (например, цистеин)	Р-р $Pb(CH_3COO)_2$ + NaOH	Цистеиновая реакция $>S + Pb^{2+} = PbS\downarrow$	Образуется осадок черного цвета

3. Молекулярные массы неорганических соединений

Ионы	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}
O^{2-}	—	—	62	94	153	56	40	102	152	72	160	71	81	80	232	223
OH^-	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107	89	99	98	125	241
Cl^-	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	138,5	158,5	127	162,5	126	136	135	143,5	278
Br^-	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296	215	225	224	188	367
I^-	128	145	150	166	391	294	278	408	433	310	437	309	319	318	235	461
NO_3^-	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242	179	189	188	170	331
S^{2-}	34	68	78	110	169	75	56	150	200	88	208	87	97	96	248	239
SO_3^{2-}	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352	135	145	144	296	287
SO_4^{2-}	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400	151	161	160	312	303
CO_3^{2-}	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292	115	125	124	276	267
SiO_3^{2-}	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340	131	141	140	292	283
PO_4^{3-}	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151	355	385	382	419	811

Рекомендуемая литература

1. *Егоров А.С.* Химия: Репетитор для поступающих в вузы. — Ростов н/Д: Феникс, 2007.
2. *Егоров А.С.* Все типы расчетных задач по химии для подготовки к ЕГЭ. — Ростов н/Д: Феникс, 2004.
3. *Егоров А.С.* Химия. Тесты, задания, лучшие методики. — Ростов н/Д: Феникс, 2007.
4. *Егоров А.С.* Практическое пособие для подготовки к единому государственному экзамену и централизованному тестированию по химии. — Ростов н/Д: Феникс, 2004.
5. *Егоров А.С.* Химия в 400-х вопросах и ответах / Пособие для учащихся и абитуриентов. — Ростов н/Д: Феникс, 2001.
6. *Егоров А.С., Аминова Г.Х.* Типовые задания и упражнения для подготовки к экзамену по химии. — Ростов н/Д: Феникс, 2005.
7. *Егоров А.С, Аминова Г.Х.* Химия: Экспресс-курс для поступающих в вузы. — Ростов н/Д: Феникс, 2007.
8. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии / Современный курс для поступающих в вузы. — М.: Экзамен, 1999.
9. *Егоров А.С., Иванченко Н.М., Шацкая К.П.* Химия внутри нас: Введение в бионеорганическую и биоорганическую химию. — Ростов н/Д: Феникс, 2004.

Ответы на задачи для самостоятельной работы

§1.3 — **1.** 1.8 A^0; 0,18 нм **2.** а) $10^{10}A^0$; 10^9нм;б) 10^8A^0; 10^7нм **3.** а) $\approx 6{,}02\cdot10^{26}$; б) $\approx 6{,}02\cdot10^{23}$ **4.** а) 2; б) 4; в) 64

§ **1.4** — **2.** $COCl_2$; $CO(NH_2)_2$ **3.** 20, 15, 15 **4.** 16; 106; 180; 71; 342 **5.** 82,35%; 63,64%; 30,43%; 16,47%; 13,86%; 35,00%

§ **1.6** — **2.** H_2Se; PCl_3; PbO_2; OF_2; Fe_2S_3 **3.** CrO; Cr_2O_3; CrO_3 **4.** MnO; MnO_2; MnO_3; Cl_2O_7; BaO

§ **1.7** — **1.** а) $\approx 3{,}01\cdot10^{23}$; б) $\approx 18{,}06\cdot10^{23}$ **2.** а) 2 моль; $\approx 12{,}04\cdot10^{23}$; б) 0,2 моль; $\approx 1{,}2\cdot10^{23}$; в) 10 моль; $\approx 6{,}02\cdot10^{24}$; г) 10 моль; $\approx 6{,}02\cdot10^{24}$; д) 2 моль; $\approx 12{,}04\cdot10^{23}$; е) 50 моль; $\approx 3{,}01\cdot10^{25}$ **3.** а) 0,25 моль; $\approx 1{,}51\cdot10^{23}$; б) 5 моль; $\approx 3{,}01\cdot10^{24}$; в) 50 моль; $\approx 3{,}01\cdot10^{25}$ **4.** а) 0,2 г; б) 220 г; в) 240 г; г) 60 г; д) 0,098 г **5.** 900 г **6.** 17 г/моль; 17 **7.** 6; 12; 6 **8.** 0,4 моль **9.** В 10 раз

§ **1.8** — **1.** а) 11,2 л; б) 2,24 л; в) 56 л; г) 1,12 л; д) 1120 л **2.** а) 0,09 г; б) 1,43 г; в) 1964,3 г **3.** а) 8; 0,55; б) 16; 1,10; в) 18,25; 1,26 **4.** 40 г/моль; 40 **5.** а) 64 г/моль; б) 71 г/моль; в) 17 г/моль **6.** $\approx 2{,}69\cdot10^{19}$ **7.** 1 л **8.** Нет. Вода при нормальных условиях — жидкое вещество **9.** $8\cdot10^{18}$ **10.** 43 л

§ **1.9** — **3.** 11,1 г; 2,24 л **4.** 7,75 г; Ag **5.** 256,5 г; 50,4 л

§ **1.10** — **1.** Al_4C_3 **2.** $KMnO_4$ **3.** NH_3 **4.** H_2O_2 **5.** C_2H_4 **6.** 0,65 г **7.** 67,2 л **8.** 93% **9.** 221,3 г **10.** 2,7 г Al; 10,95 г HCl; 13,35 г $AlCl_3$; 0,3 г H_2; 10 объемов HCl

§ **4.2** — **3.** а) 5940 кДж; б) 4,48 л; в) 64 г **4.** а) 32833 кДж; б) 13,64 л; в) 44,8 л **5.** $\Delta H = -1367$ кДж

§ **4.3** — **1.** 0,1 моль/л·с **2.** а) умен. в 8 раз; б) увел. в 27 раз **3.** умен. в 4 раза **4.** а) увел. в 8 раз; б) умен. в 32 раза **5.** на 30° **6.** 4

§ **4.4** — **1.** $1{,}6\cdot10^{-2}$ **2.** 50 **6.** [CO] = 0,02 моль/л; $[H_2O]$ = 0,32 моль/л; $[CO_2] = [H_2]$ = 0,08 моль/л

§ **5.1** — **3.** 300 г **4.** 814,5 г **5.** 36%; 55,9%; 51,2% **6.** 2,84 г **7.** 72 г **8.** 125 г **9.** 35,7 г/100 г H_2O

§ 5.2 — 1. 15 г; 285 г 2. 16,7% 3. 11,74 моль/л 4. 24,5 г 5. 5,6% 6. 28,9% 7. $6{,}02 \cdot 10^{19}$ 8. 269,8 г 9. 556 г 10. 9,04 г; 2,78 моль/л 11. 13%; 14,94 г 12. 2925,6 г; 254,4 г 13. 607,5 г 14. 1 моль/л 15. 60% 16. 2,72 моль/л 17. 35% 18. 50% 19. 7% 20. 11,6%; 1,27 моль/л

§ 5.5 — 1. 10^{-2} моль/л; кислая 2. 10^{-10} моль/л; кислая 3. 12 4. 10^{-5} и 10^{-9} моль/л 5. 1 моль/л; pH =14; щелочная 6. 10^{-11} и 10^{-3} моль/л; щелочная

§ 5.7 — 12. 1,12 л CO_2

§ 6.1 — 12. 8,96 л 13. 1,27 г 14. 2,24 л 15. 27 г Al; 78,5 г CuO; 17 г Fe_2O_3

§ 6.2 — 8. 392 г 9. кислая 10. 3,28 л 11. 45%

§ 6.3 — 6. 1941 мл 7. 114,4 г

§ 6.4 — 15. Fe_2O_3; 83,17% $FeCl_3$; 16,83% $AlCl_3$ 16. 2,737 г Fe; 7,42% 17. 39% Na_28; 28,4% Na_2SO_4; 32,6% NaCl

§ 7.3 — 2. 5,6 г Fe; 2,4 г Mg 3. 75% 5. 134,4 л 6. 40,5 г

§ 7.4 — 1. 2,24 л 2. 45,45 г 3. 0,155 моль/л 4. 19,46 г 8. 3,7 г

§ 7.5 — 1. 134,4 л 6. 4,6 г Cu; 5,4 г Al 7. 4,6 г Fe; 5,4 г Al 8. 15,6 г $Al(OH)_3$

§ 7.6 — 6. FeO 7. 2,6 г 8. 380 г 9. 107 г

§ 8.2 — 3. Неодинаковое: 0,07 и 0,125 моль 4. а) 14,5; б) 0,069 5. 1,68 г Fe; 0,65 г Zn 8. 4,48 л 9. 8,96 л 10. 53,72% Zn; 46,28% Fe

§ 8.3 — 1. 1,3 и 2,45 раз 2. 1,7 г; 3,17 г 8. 3,26 г; 3 л 9. 11,2 л 10. 40 л 11. 297 мл

§ 8.4 — 2. а) 40 г; б) 3,2 г; в) 1,6 г; г) 2,4 г 3. 1,5 г 5. 25% O_3; 75% O_2 7. Металл — Ca 8. 1004,8 кДж 9. 43,67% $KClO_3$; 56,33% $KMnO_4$ 10. 73,6%

§ 8.5 — 3. 9,7 г 4. 8 кмоль 5. 0,34% 6. 10,7 $м^3$; 2,24 $м^3$ 7. 1,37 г 8. 0,8 г 9. а) 44,8 л; б) 89,6 л; в) 89,6 л 10. 6,4 г 12. 31,5 г 13. Na_2SO_4; 71 г 16. 255,625 кг 18. 24 г

§ 8.6 — 2. 1:1 3. NH_3; 2,67 г 7. $11{,}2 \cdot 10^3$ $м^3$ N_2; $33{,}6 \cdot 10^3$ $м^3$ H_2 8. а) 448 л; б) 896 л 9. 1,2 моль/л; 158,4 г 11. Mg_3N_2

§ 8.7 — 8. 2358 л; 105 моль 9. 100 мл 13. 4,05% KNO_3; 3,41% KNO_2

§ **8.8** — **1.** а) 12,25%; б) 26,5%; в) 18,0% **2.** 3759,4 кг **4.** 30,53% 5. 51,95% NaH_2PO_4 **7.** 14,2 г

§ **8.9** — **4.** 4,48 л **5.** 84% **6.** 22,4 л CO **8.** 120 г MgO; 18 г C **9.** 73,16 г $NaHCO_3$; 22,84 г Na_2CO_3

§ **8.10** — **8.** $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2$; **9.** 14 г Si; 10 г C; 10 г $CaCO_3$ **10.** 2,8 г Si; 10,8 г Al; 20 г $CaCO_3$

§ **9.3** — **13.** 56 л CH_4; 2,5 моль Na_2CO_3 **14.** 0,1 моль C_2H_6; 0,2 моль C_3H_8

§ **9.5** — **14.** 66% C_3H_8; 34% Cl_2 **15.** 4,9 л C_4H_{10}; 15,1 л C_4H_8; бутанол-2

§ **9.6** — **7.** 34,6 л (1,55 моль) **8.** 17,92 л

§ **9.7** — **13.** 5,88 л **14.** Бутин-I **15.** 32 г; 1,056 г/л

§ **9.8** — **14.** 47,4 г **15.** 18,4 г (0,2 моль) $C_6H_5CH_3$ и 7,82 г (≈0,1 моль) C_6H_6; продукт бромирования — $C_6H_5CH_2Br$

§ **9.9** — **4.** 1,51 кг **5.** 93,6 л **6.** 9881л.

§ **10.1** — **16.** Метанол CH_3OH и этанол C_2H_5OH **17.** 19,2 г CH_3OH; 9,2 г C_2H_5OH

§ **10.2** — **10.** 80,93% C_6H_5OH: 19,07% C_2H_5OH **11.** $C_6H_5CH_3$

§ **10.3** — **13.** 38,2% $KHCO_3$ **14.** 16,5 г **15.** CH_3CHO

§ **10.4** — **15.** CH_3COOH **16.** 0,4 моль изомасляной кислоты; 0,5 моль изобутилового спирта

§ **10.5** — **8.** 88; метилпропионат, этилацетат, пропилформиат, изопропилформиат, бутановая кислота, изобутановая кислота **11.** 176,8 г **12.** 54,44% $C_4H_8O_2$; 45,56% $C_3H_6O_2$

§ **10.7** — **4.** 22,5 г **5.** 45 г **7.** 36 г **8.** 14,4 г **9.** 171 г **13.** 46,8% **14.** 70,4% **15.** 1,31 л **16.** 202,5 г

§ **11.1** — **6.** CH_3NH_2; 31 г/моль **7.** 0,19% **8.** 94,6% **9.** 37,35% $C_6H_5NH_2$; 31,15% C_6H_6; 31,5% C_6H_5OH **15.** 1818 л

§ **11.2** — **3.** 320 г

§ **12.1** — **1.** 14706 **3.** 5600 **7.** 60% C_6H_6; 40% $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$

§ **12.2** — **3.** 6 г KH; 1,2 гNaH **4.**774 г **5.** Останется 4 мл O_2 **7.** 32,5%

Ответы и критерии оценок к тестам

№ теста	№ варианта	Номер вопроса										Критерии оценок			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	отлично	хорошо	удовл.	неуд.
1	1	Б	В	Б	Б	В	В	В	Г	В	Б	10	9—7	6—5	4—0
	2	А	А	Г	В	Б	Г	В	Б	А	В				
2	1	В	Г	А	В	Б	А					6	5	4—3	2—0
	2	Б	Б	В	Б	А	Г								
3	1	В	Б	В	Б	Г	А					6	5	4—3	2—0
	2	Б	Б	А	В	Г	В								
4	1	АД	В	БГ	В	Д	БГ					9	8—6	5	4—0
	2	БГ	Б	ВД	В	Б	АВ								
5	1	ББВД	Б	АГ	АГД	ББ						11	10—8	7—6	5—0
	2	АВД	Б	ББ	АВГ	БГ									
6	1	БГ	ББ	БГ	Г	В	В					9	8—6	5	4—0
	2	Б	АВ	ББ	БГ	В	Б								
7	1	БГ	ББ	АБГ	БГ	В	Б	ББ	Б			14	13—11	10—7	6—0
	2	БГ	АВ	АВ	БГ	В	В	АВ	БГ						

8	1	А	В	Б	Г	В	АБГ	АБЕ	АВГД			15	14—12	11—8	7—0
	2	В	Б	Г	АГЕ	АВГЕ	Г	ГЕ	ББ						
9	1	БГ	ББ	ББ	АВ	Г	Б	Б				11	10—8	7—6	5—0
	2	БГ	АВ	Б	БГ	Г	А	ББ							
10	1	Б	АВ	БГ	ББ	В	БГ	АВ				12	11—9	8—6	5—0
	2	В	БГ	ББ	АВГ	А	Г	АВ							
11	1	В	ББГ	ББ	ВГ	АВ	В	ББ				13	12—10	9—7	6—0
	2	Б	ВГ	БГ	ВГ	АВ	БГ	АГ							
12	1	Б	АВ	БГ	АГ	АГ	БГ	В				12	11—10	9—7	6—0
	2	АВ	ББ	АВ	АВ	Б	ББ	Б							
13	1	БГ	Б	ББ	В	Б	А	АГД	ББ	БГ		15	14—12	11—8	7—0
	2	ВД	Б	АВ	В	В	Б	АГД	ББ	ББ					
14	1	Б	А	АД	АВ	АД	ББ	Б	АВ			13	12—10	9—7	6—0
	2	Б	Г	АВГ	Д	В	БГ	АД	АГ						
15	1	ВГ	ВГ	АБГ	АВГ	АГ	Б	БГ	АГ			17	16—13	12—9	8—0
	2	АБ	АБ	АВД	ББГ	АБ	А	АГ	ББ						
16	1	БГ	АВД	А	АВ	АД	БГ	ВГД				15	14—12	11—8	7—0
	2	АВГ	АБВ	А	Г	АГ	АБГ	АВ							

17	1	Г	АВД	БВ	Г	БД	АГ					11	10—8	7—6	5—0
	2	БВ	АГД	А	Б	АВ	ГД								
18	1	АВД	АБГ	Д	В	АДВ	БВ					13	12—10	9—7	6—0
	2	АВГ	БВД	В	Б	БГД	ВГ								
19	1	АБВ	БГД	А	Б	ВГД	АВ					13	12—10	9—7	6—0
	2	БГД	АВ	БД	Г	АВД	АВ								
20	1	АГ	БГ	А	БГ	ВА	АВ					11	10—8	7—6	5—0
	2	БВ	БВ	Г	БГ	ВБ	АВ								
21	1	БД	БГ	АД	А	БГ	БГ	АГ	Б			14	13—11	10—7	6—0
	2	АГ	ГД	ВД	Г	АБ	БВ	А	БГ						
22	1	АВ	ГДБ	АД	А	Г	АВД	ВГ	В	В		16	15—13	12—8	7—0
	2	БД	ДГВ	БГ	Б	А	ВД	БГД	Г	А					

Содержание

Предисловие редактора 3
Введение 5

Часть I. **ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Раздел 1. **Основные понятия и законы химии**

§ 1.1. Определение и предмет химии 9
§ 1.2. Первоначальные сведения о строении атомов. Химические элементы 11
§ 1.3. Размеры атомов. Абсолютные и относительные атомные массы 16
§ 1.4. Молекулы. Химические формулы. Молекулярные массы. Элементный состав веществ 19
§ 1.5. Простые и сложные вещества. Аллотропия. Химические соединения и смеси 23
§ 1.6. Валентность элементов. Графические формулы веществ 26
§ 1.7. Моль. Молярная масса 30
§ 1.8. Закон Авогадро. Молярный объем и относительные плотности газов. Уравнение Клапейрона—Менделеева 35
§ 1.9. Закон сохранения массы веществ. Химические уравнения 41
§ 1.10. Вывод химических формул. Расчеты по химическим формулам и уравнениям 45

Раздел 2. **Классификация неорганических веществ. Состав, номенклатура и графические формулы оксидов, оснований, кислот и солей**

§ 2.1. Важнейшие классы неорганических веществ 53
§ 2.2. Номенклатура, классификация и графические формулы оксидов 56
§ 2.3. Номенклатура, классификация и графические формулы оснований 60
§ 2.4. Классификация, номенклатура и графические формулы кислот. Понятие об амфотерных гидроксидах 62

§ 2.5. Классификация, номенклатура и графические формулы солей 67
Тест № 1 по теме: «Состав, номенклатура и классификация неорганических веществ» 74

Раздел 3. **Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. Строение атома. Химическая связь**

§ 3.1. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева 77
Тест № 2 по теме: «Периодическая система химических элементов» 84
§ 3.2. Строение атома: физический смысл порядкового номера элемента, массовые числа атомов, изотопы 85
§ 3.3. Строение электронной оболочки атома. Квантовые числа. Принцип Паули 88
§ 3.4. Строение электронной оболочки атома. Заполнение орбиталей электронами. Электронные конфигурации атомов элементов I—IV периодов 96
§ 3.5. Периодическая система химических элементов и электронное строение атомов 103
Тест № 3 по теме: «Строение атома» 110
§ 3.6. Зависимость свойств элементов от строения их атомов. Значение периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева 111
§ 3.7. Химическая связь и строение вещества. Ковалентная связь 117
§ 3.8. Валентность элементов в ковалентных соединениях. Гибридизация орбиталей. Направленность ковалентной связи. Пространственное строение молекул 126
§ 3.9. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Ионная, металлическая, водородная связи. Межмолекулярные взаимодействия. Типы кристаллических решеток 134
§ 3.10. Степени окисления элементов 144

Тест № 4 по теме: «Химическая связь. Степени окисления элементов» 148

Раздел 4. **Классификация химических реакций и закономерности их протекания**

§ 4.1. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители 150
§ 4.2. Тепловые эффекты реакций. Закон Гесса и следствия из него 161
§ 4.3. Скорость химических реакций. Понятие о катализе 173
§ 4.4. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие 179
§ 4.5. Общая классификация химических реакций 186
Тест № 5 по теме: «Химические реакции и закономерности их протекания» 190

Раздел 5. **Растворы. Электролитическая диссоциация**

§ 5.1. Понятие о растворах. Процесс растворения. Растворимость веществ 193
§ 5.2. Количественная характеристика состава растворов 198
Тест № 6 по теме: «Растворы. Количественный состав растворов» 207
§ 5.3. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации 209
§ 5.4. Диссоциация кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей в водных растворах 218
§ 5.5. Диссоциация воды. Водородный показатель. Сре́ды водных растворов электролитов 223
§ 5.6. Реакции обмена в водных растворах электролитов. Ионные реакции и уравнения 227
Тест № 7 по теме: «Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах. Ионные уравнения реакций» 233
§ 5.7. Гидролиз солей 234
Тест № 8 по теме: «Диссоциация воды. pH. Гидролиз солей» 244

§ 5.8. Понятие о дисперсных системах. Коллоидные растворы 246

Часть II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Раздел 6. Важнейшие классы неорганических веществ, их свойства и способы получения

§ 6.1. Оксиды и основания, их свойства и способы получения 252
§ 6.2. Кислоты, их свойства и получение 260
§ 6.3. Амфотерные гидроксиды, их свойства 265
§ 6.4. Соли, их свойства и получение. Генетическая связь между важнейшими классами неорганических соединений 268
Тест № 9 по теме: «Свойства и получение оксидов, оснований, кислот и солей» 279
§ 6.5. Понятие о двойных солях и комплексных соединениях 281

Раздел 7. Металлы и их соединения

§ 7.1. Электрохимический ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов) 287
§ 7.2. Электролиз 292
§ 7.3. Общая характеристика металлов 299
§ 7.4. Металлы главных подгрупп I и II групп. Жесткость воды 312
Тест № 10 по теме: «Щелочные и щелочноземельные металлы и их соединения» ... 324
§ 7.5. Алюминий и его соединения 326
Тест № 11 по теме: «Алюминий и его соединения» 333
§ 7.6. Железо и его соединения 334
Тест № 12 по теме: «Железо и его соединения» 343
§ 7.7. Хром и его соединения 345
§ 7.8. Важнейшие соединения марганца и меди 351

Раздел 8. Неметаллы и их неорганические соединения

§ 8.1. Общая характеристика неметаллов 357

§ 8.2. Водород, его получение, свойства и применение. Пероксид водорода 368
§ 8.3. Галогены. Хлор и его важнейшие соединения 377
Тест № 13 по теме: «Общая характеристика неметаллов. Водород. Галогены» 387
§ 8.4. Халькогены (элементы главной подгруппы VI группы). Кислород, его получение и свойства 389
§ 8.5. Сера и ее важнейшие соединения 400
§ 8.6. Общая характеристика элементов подгруппы азота. Азот. Аммиак. Соли аммония 416
§ 8.7. Оксиды азота. Азотная кислота 426
Тест № 14 по теме: «Сера, азот и их соединения» ... 434
§ 8.8. Фосфор и его соединения 437
§ 8.9. Углерод и его важнейшие неорганические соединения 449
§ 8.10. Кремний и его важнейшие соединения 460

Часть III . **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Раздел 9. **Основные положения органической химии. Углеводороды**

§ 9.1. Основные положения органической химии ... 470
Тест № 15 по теме: «Основные положения органической химии» 487
§ 9.2. Электронные эффекты заместителей в органических соединениях 491
§ 9.3. Предельные углеводороды (алканы) 494
§ 9.4. Понятие о циклоалканах 509
§ 9.5. Непредельные углеводороды. Алкены (этиленовые УВ) 511
§ 9.6. Диеновые углеводороды (алкадиены). Каучуки 521
§ 9.7. Алкины (ацетиленовые УВ) 529
Тест № 16 по теме: «Предельные и непредельные углеводороды» 538
§ 9.8. Ароматические углеводороды 541
Тест № 17 по теме: «Ароматические углеводороды» 557

§ 9.9. Природные источники углеводородов и их переработка 560
§ 9.10. Понятие о ядохимикатах 566

Раздел 10. **Кислородсодержащие органические соединения**

§ 10.1. Спирты (алкоголи) 569
Тест № 18 по теме: «Спирты» 588
§ 10.2. Фенолы 592
§ 10.3. Альдегиды 601
Тест № 19 по теме «Фенолы. Альдегиды» 614
§ 10.4. Карбоновые кислоты 618
Тест № 20 по теме: «Карбоновые кислоты» 636
§ 10.5. Сложные эфиры. Жиры 638
§ 10.6. Понятие о поверхностно-активных веществах (ПАВ). Мыла. Синтетические моющие средства 647
§ 10.7. Углеводы 652
Тест № 21 по теме: «Жиры. Углеводы» 680

Раздел 11. **Азотсодержащие органические соединения**

§ 11.1. Амины. Аминокислоты 683
§ 11.2. Белки 698
§ 11.3. Понятие о гетероциклических соединениях ... 706
§ 11.4. Нуклеиновые кислоты 709
Тест № 22 по теме: «Азотсодержащие органические соединения» 719

Раздел 12. **Дополнительный**

§ 12.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений (ВМС) 723
§ 12.2. Вода, ее физические и химические свойства ... 730

Приложения

1. Тривиальные и исторические названия некоторых химических веществ 740
2. Качественные реакции 744
3. Молекулярные массы неорганических соединений 750

Рекомендуемая литература 751
Ответы на задачи для самостоятельной работы 752

Серия «Абитуриент»

РЕПЕТИТОР ПО ХИМИИ

Ответственный редактор *С.А. Осташов*
Технический редактор *Л. А. Багрянцева*
Художник *В. Кириченко*
Корректоры *А. Егоров, Т. Лазарева, Н. Иванова*

Подписано в печать 03.03.2010.
Формат 84×108/32. Бум. тип № 2.
Гарнитура School. Печать офсетная. Усл. п. л. 40,32.
Тираж 5000 экз. Зак. № 161.

ООО «Феникс»
344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга»
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам.