

Кузьменко Николай Егорович, профессор химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, доктор физико-математических наук, лауреат премии Президента РФ в области образования.



Еремин Вадим Владимирович, профессор химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, доктор физико-математических наук, лауреат премии Президента РФ в области образования.



Попков Владимир Андреевич, профессор Первого МГМУ имени И. М. Сеченова, доктор фармацевтических наук, академик РАО, лауреат премии Президента РФ в области образования.

Эта книга предназначена для школьников, интересующихся химией и собирающихся поступать в вуз, чтобы стать химиком, биологом или медиком XXI века.

Книга также будет полезна учителям школ и преподавателям профессиональных учебных заведений как источник интересных заданий разного уровня сложности. Она может быть использована для углубленного изучения химии в средней школе, а также для подготовки к химическим олимпиадам различного уровня – от школьных до международных.

Для школьников и студентов, школьных учителей и преподавателей вузов.

ISBN 978-5-93208-336-9

Н. Е. Кузьменко
В. В. Еремин
В. А. Попков

НАЧАЛА ХИМИИ

Н. Е. Кузьменко

В. В. Еремин

В. А. Попков

НАЧАЛА ХИМИИ

Для поступающих в вузы

Лаборатория ЗНАНИЙ

СОВРЕМЕННАЯ ФОРМА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H ВОДОРОД 1,00794																	2 He ГЕЛИЙ 4,002602
2	3 Li ЛИТИЙ 6,941	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,012182											5 B БОР 10,821	6 C УГЛЕРОД 12,011	7 N АЗОТ 14,00674	8 O КИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,9984032	10 Ne НЕОН 20,1797
3	11 Na НАТРИЙ 22,989778	12 Mg МАГНИЙ 24,3050											13 Al АЛЮМИНИЙ 26,981539	14 Si КРЕМНИЙ 28,0855	15 P ФОСФОР 30,973762	16 S СЕРА 32,066	17 Cl ХЛОР 35,457	18 Ar АРГОН 39,948
4	19 K КАЛИЙ 39,0983766	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,078	21 Sc СКАНДИЙ 44,955910	22 Ti ТИТАН 47,867	23 V ВАНАДИЙ 50,9415	24 Cr ХРОМ 51,9961	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,93805	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,845	27 Co КОБАЛЬТ 58,93320	28 Ni НИКЕЛЬ 58,6934	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,38	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,723	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,630	33 As МЫШЬЯК 74,92159	34 Se СЕЛЕН 78,971	35 Br БРОМ 79,904	36 Kr КРИПТОН 83,798
5	37 Rb РУБИДИЙ 85,4678	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТТРИЙ 88,90584	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,224	41 Nb НИОБИЙ 92,90637	42 Mo МОЛИБДЕН 95,95	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ 98	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07	45 Rh РОДИЙ 102,90550	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,42	47 Ag СЕРЕБРО 107,8682	48 Cd КАДМИЙ 112,414	49 In ИНДИЙ 114,818	50 Sn ОЛОВО 118,710	51 Sb СУРЬМА 121,760	52 Te ТЕЛЛУР 127,60	53 I ИОД 126,90447	54 Xe КСЕНОН 131,293
6	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,9055	56 Ba БАРИЙ 137,327	57 La ЛАНТАН 138,9055	72 Hf ГАФНИЙ 178,49	73 Ta ТАНТАЛ 180,9479	74 W ВОЛЬФРАМ 183,84	75 Re РЕНИЙ 186,207	76 Os ОСМИЙ 190,23	77 Ir ИРИДИЙ 192,217	78 Pt ПЛАТИНА 195,084	79 Au ЗОЛОТО 196,96657	80 Hg РТУТЬ 200,592	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,3833	82 Pb СВИНЕЦ 207,2	83 Bi ВИСМУТ 208,98040	84 Po ПОЛОНИЙ [209]	85 At АСТАТ [210]	86 Rn РАДОН [222]
7	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	89 Ac АКТИНИЙ [227]	104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [267]	105 Db ДУБНИЙ [268]	106 Sg СИБОРГИЙ [269]	107 Bh БОРИЙ [270]	108 Hs ХАССИЙ [270]	109 Mt МЕЙТНЕРИЙ [278]	110 Ds ДАРМШТАДТИЙ [281]	111 Rg РЕНТГЕНИЙ [282]	112 Cn КОПЕРНИЦИЙ [285]	113 Nh НИХОНИЙ [286]	114 Fl ФЛЕРОВИЙ [289]	115 Mc МОСКОВИЙ [289]	116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ [293]	117 Ts ТЕННЕССИН [294]	118 Og ОГАНЕСОН [294]

H – *s*-элементы
B – *p*-элементы
V – *d*-элементы
U – *f*-элементы

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР
3 Li ЛИТИЙ
6,941
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

ЛАНТАНОИДЫ	58 Ce ЦЕРИЙ 140,116	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,90766	60 Nd НЕОДИМ 144,242	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,36	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,964	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,92534	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,930	68 Er ЭРБИЙ 167,259	69 Tm ТУЛЛИЙ 168,93421	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,045	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,967
АКТИНОИДЫ	90 Th ТОРИЙ 232,0377	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,03588	92 U УРАН 238,0289	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КЮРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [262]

ПЕРИОД
ГРУППА

Н. Е. Кузьменко
В. В. Еремин
В. А. Попков

НАЧАЛА ХИМИИ

Для поступающих в вузы

21-е издание



Москва
Лаборатория знаний

УДК 54 (075.3)
ББК 24я721
К89

Кузьменко Н. Е.

К89 Начала химии : для поступающих в вузы / Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков. — 21-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2023. — 704 с. : ил.

ISBN 978-5-93208-336-9

В учебном пособии, написанном профессорами химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова и Первого МГМУ имени И. М. Сеченова, изложены основы современной химии в объеме школьной программы углубленного уровня. Подробно рассмотрены важнейшие теоретические представления химии, принципы классификации веществ и реакций, химические свойства классов органических и неорганических веществ. В конце каждой главы приведены решения типовых задач и предложены разнообразные задачи для самостоятельного решения (ответы на них в конце книги). Учебное пособие будет полезным школьникам выпускных классов для подготовки не только к выпускным и вступительным экзаменам, но и к олимпиадам различного уровня — от школьных до международных.

Для школьников, обучающихся по базовой и углубленной программе, студентов нехимических вузов, учителей и преподавателей химии.

УДК 54 (075.3)
ББК 24я721

Учебное издание

Кузьменко Николай Егорович
Еремин Вадим Владимирович
Попков Владимир Андреевич

НАЧАЛА ХИМИИ

Для поступающих в вузы

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*
Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*
Художник *В. Е. Шкерин*
Корректор *Н. Н. Устякова*
Компьютерная верстка: *В. А. Носенко, Т. Э. Внукова*

Подписано в печать 09.09.22. Формат 70 × 100/16.
Усл. печ. л. 57,2. Заказ № ВЗК-03791-22.

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография»,
филиал «Дом печати — ВЯТКА» в полном соответствии
с качеством предоставленных материалов.
610033, г. Киров, ул. Московская, 122.
Тел. (8332) 53-53-80, info@gipp.kirov.ru

ISBN 978-5-93208-336-9

© Лаборатория знаний, 2023

Нашим родителям
мы посвящаем эту книгу

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед вами новое, переработанное и дополненное, издание. Книга «Начала химии» задумывалась как пособие по химии для поступающих в университеты и медицинские вузы, но за годы своего существования переросла эти рамки и действительно стала углубленным пособием для всех, кто любит химию. Эту книгу используют в качестве полноценного учебника химии в учебных заведениях разного уровня, а также при подготовке к олимпиадам и для дополнительных занятий по химии.

Такой популярностью это учебное пособие обязано не только высокому уровню теоретического материала и удачному подбору задач. Авторы вложили в книгу всю свою любовь к химии, что нашло отражение прежде всего в стиле изложения, а также в простых и дружелюбных подходах, предложенных при решении задач, и отборе интересных задач для самостоятельного решения.

Мы старались подчеркнуть везде две очень важные идеи, которыми должны проникнуться будущие химики: 1) *в науке нет незыблемых истин*; 2) *в химии возможно «абсолютно все»* (!), *даже то, что раньше казалось невозможным* (*или даже нелепым*). Для иллюстрации бурного развития химических идей нами написано несколько не совсем обычных для школьной литературы разделов, таких как «Жидкие кристаллы» и «Благородные газы».

Курс химии изложен здесь в традиционной последовательности. В первой главе вводятся основные понятия и законы химии, которые рассматриваются в историческом аспекте. Последующие главы 2–8 посвящены теоретической химии (в основном физической химии). Главы 9–18, в которых представлена неорганическая химия, охватывают все группы Периодической системы элементов. Последние главы 19–32 посвящены органической химии.

Каждая глава заканчивается двумя разделами с задачами. В первом из них даются развернутые решения типовых задач, в которых наглядно демонстрируются общие приемы и подходы (всего таких решенных задач более 180). Во втором разделе — задания разного уровня сложности (от простых теоретических вопросов до сложных

многоступенчатых расчетных задач) для самостоятельной работы. Эти задачи были использованы ранее на вступительных экзаменах и на олимпиадах. Обращаем внимание, что для решения любой задачи требуется не только прочное усвоение теории, но и творческое применение приобретенных знаний.

Книга давно живет собственной жизнью, поэтому при подготовке очередного издания мы не стали подвергать ее коренной переработке, а ограничились исправлением неточностей, корректировкой стиля и добавлением нового материала (глава 5), отражающего последние достижения химии.

За много лет авторы так часто совместно обсуждали различные разделы книги, что каждый из нас отвечает за весь материал (мы решили не указывать конкретные сферы ответственности, об этом можно получить информацию из предыдущих изданий). Здесь же мы считаем своим долгом подчеркнуть, что в работе над книгой нам помогали очень многие наши коллеги — сотрудники Московского университета и Первого Московского медицинского университета имени И. М. Сеченова. Поэтому перед вами — результат совместного творчества коллективов этих двух вузов.

Мы надеемся, что новое издание по-прежнему вызовет живой интерес читателей.

Желаем увлекательного и полезного чтения!

Н. Е. Кузьменко
В. В. Еремин
В. А. Попков

Часть I

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

§ 1.1. Естественные науки. Научный метод познания

С древности человек старался познать Природу (или, что то же, Вселенную, окружающий мир и т. д.) и понять свое место в ней. Важная роль в познании мира всегда принадлежала науке. Со Средних веков прослеживались намеки на деление наук на точные (естественные) и изящные (гуманитарные или, как шутят физики, противоестественные), что и было более или менее оформлено в XVIII–XIX вв. Точные науки изучают законы развития материального мира, гуманитарные науки — законы развития общества.

К естественным (точным) наукам относятся математика, физика, химия и биология. Математика занимает особое место. Дело в том, что научный способ получения информации об окружающем мире основан на наблюдении и измерении. Так было всегда — и тогда, когда люди считали только на пальцах, и сейчас, когда существуют фантастически сложные приборы для уникальных по точности экспериментов. Чтобы выражать результаты измерений, люди уже давно придумали числа. Математика — наука о числах и их отношениях. Таким образом, математика — это творение чистого Разума, она имеет дело с объектами, созданными человеком, тогда как остальные естественные науки изучают Природу, которая появилась независимо от человека.

Развитие науки проходит через рождение научных теорий (идей), их становление, расцвет и старение. В примитивном изложении это выглядит следующим образом. Допустим, теория правильно описывает некоторый круг явлений. По мере развития данной области знания выполняются эксперименты (измерения), которые дают новую информацию. И наконец, рано или поздно появляются данные, которые противоречат этой теории. Тогда ученые создают новую модель на новых принципах и понятиях, согласующуюся с экспериментом. Новая модель может быть развитием и модификацией старой модели (так чаще всего и происходит) или она может в корне изменить наши прежние представления. Перевороты в науке совершаются очень редко. Последний «переворот» в химии был обязан квантовой механике.

Далее теперь уже в рамках новой модели ученые формулируют гипотезы, которые могут подсказать, какие провести эксперименты (что нужно измерить), чтобы убедиться в правильности модели. И если такие эксперименты подтверждают наши предсказания, модель становится признанной теорией, и эта теория описывает уже более широкий круг явлений, чем более раняя теория.

Таким образом, упрощенно механизм появления новых теорий выглядит так:

ЭКСПЕРИМЕНТ — МОДЕЛЬ —
— ПРЕДСКАЗАНИЕ (гипотеза) — ТЕОРИЯ.

Процесс создания теории может занимать всего несколько лет, как это было с предложенной Нильсом Бором теорией строения (моделью) атома водорода, или несколько столетий, как это было с пониманием природы света (объяснение дуализма волна–частица). Важно то, что развитие науки — необратимый процесс. Не существует вечных теорий, не бывает моделей, даже самых подробных, которые могут описать любое природное явление. В Природе нарушаются любые законы, даже самые общие. Например, закон сохранения энергии нарушается при флуктуациях вакуума, хотя и на очень короткое время. Процесс познания приводит к тому, что для любой, даже самой фундаментальной теории находятся объекты, которые не вписываются в эту теорию и для описания которых приходится изобретать новую теорию. Бывает и так, что идея, ошибочная на данном уровне развития науки, может заложить основы целого научного направления благодаря исследованиям на более высоком уровне, как это случилось с идеей Бертолле о существовании соединений переменного состава (см. § 1.3). Процесс познания Природы продолжится до тех пор, пока существует человек.

§ 1.2. Предмет химии

Естественные науки изучают явления, в которых участвуют материальные объекты разного масштаба, и в окружающем нас мире довольно условно можно выделить четыре уровня организации Природы.

1. Вселенная — это *астрономический уровень*, расстояния от миллионов километров до миллионов световых лет. Взаимодействие галактик, звездных скоплений, звезд и планет вызвано в первую очередь гравитационным притяжением сверхмассивных тел. Строение и свойства небесных тел не играют, как правило, никакой роли — все определяется только массами тел и расстояниями между ними.

2. Процессы, происходящие на небесном теле, — *макроуровень*. Масштаб макроскопических явлений соизмерим с масштабом деятельности человека, расстояния составляют от миллиметров до

сотен тысяч километров. Вихри в атмосфере, волны в океане, разрушение горных пород, полет птиц — вот примеры макроскопических явлений. Можно сказать, что макроуровень включает мир человека и окружающих его тел.

3. Внутренняя структура всех тел и атомно-молекулярные процессы составляют *микроуровень*. Взаимодействия и превращения атомов и молекул, движения атомных ядер и электронов происходят под действием электрических сил на расстояниях от сотых долей до нескольких сотен нанометров (1 нм = 10^{-9} м). Законы движения частиц на этом уровне определяются только электромагнитными взаимодействиями.

4. Атомные ядра состоят из элементарных частиц — протонов и нейтронов. Строение протонов и нейтронов, их взаимодействие, а также взаимодействие других элементарных частиц определяются процессами, которые происходят на расстояниях менее 10^{-15} м и включают сильные и слабые электромагнитные взаимодействия на *фундаментальном уровне* организации Природы. Современное состояние Вселенной и ее будущее зависят от взаимодействий на этом уровне в первые мгновения после Большого взрыва, в результате которого образовалась наша Вселенная.

Процессы на сверхбольших и сверхмалых расстояниях изучают астрофизика и физика элементарных частиц. Макроскопическими процессами в живой природе занимается биология, в неживой — классическая физика. Явления, происходящие на микроуровне (т. е. на атомно-молекулярном уровне), — предмет изучения современной химии.

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

В широком понимании любой вид материи, обладающий собственной массой, например элементарные частицы, — это **вещество.** В химии понятие вещества более узкое.

Вещество может быть представлено любой совокупностью атомов и молекул.

Уровень современной техники эксперимента таков, что позволяет изучать превращения отдельных молекул. Поэтому можно считать, что даже одна-единственная молекула образует вещество, которое обладает химическими свойствами и способно превращаться в другие вещества.

Превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава молекул, называют **химическими реакциями.** Традиционная химия изучает реакции, которые происходят на макроуровне (в лаборатории или в окружающем мире), и интерпретирует их на атомно-молекулярном уровне. Известно, например, что сера горит на воздухе голубым пламенем, выделяя вещество с резким запахом, —

это макроявление. На молекулярном уровне происходит взаимодействие молекул O_2 с молекулами серы на поверхности расплава серы и образование молекул SO_2, при этом в молекулах перераспределяется электронная плотность — разрываются связи O–O и S–S и образуются новые связи S–O. Часть химической энергии выделяется в виде электромагнитного излучения, изменяя цвет пламени. Наши же ощущения резкого запаха появляются при взаимодействии молекул SO_2 с определенными рецепторами нашего организма.

Современная химия способна изучать химические реакции с участием отдельных молекул, обладающих строго определенной энергией. Например, химические свойства невозбужденной молекулы воды и колебательно-возбужденной молекулы воды разные. На основе этого можно управлять химической реакцией, подавая энергию на определенные связи в молекуле. Так, «полутяжелая» вода, в которой один атом водорода замещен на атом дейтерия (чтобы отличить от H, дейтерий обозначают D), способна распадаться под действием света по двум направлениям:

$$HOD \rightarrow HO + D$$
$$HOD \rightarrow H + OD$$

Оказывается, изменяя энергию облучения молекулы, можно со 100%-м выходом осуществить как первую, так и вторую реакции. Управление химическими реакциями на молекулярном уровне — одна из основных задач современной химии.

На сегодняшний день известно более 90 млн органических соединений и более 1 млн неорганических, причем каждое из них может вступать в десятки реакций и характеризуется определенным строением. Эти два аспекта взаимосвязаны. Строение вещества (химического соединения) определяет его химические свойства; в свою очередь по химическим свойствам мы часто можем судить о строении вещества.

Наука о строении вещества сложная и требует глубоких специальных знаний. Даже простые молекулы, например молекула воды H_2O, имеют весьма сложное строение, поскольку состоят из большого числа частиц. Так, в H_2O три атома, которые в совокупности состоят из трех ядер и 10 электронов. Из физики известно, что взаимодействие всего трех частиц может привести к интересным и неожиданным эффектам. Поэтому изучение строения любой молекулы привносит в науку неисчерпаемый запас знаний и открытий.

Современная химия настолько разнообразна как по объектам, так и по методам их исследования, что многие ее разделы представляют собой самостоятельные науки. Сложившееся в прошлом веке деление химии на органическую и неорганическую обусловлено существованием двух «миров» — органических и неорганических веществ. Вместе с тем на границах химии и других наук возникли новые очень важные научные направления. Так, взаимодействие

химии и физики дало сразу две науки: *физическую химию* и *химическую физику*, которые, несмотря на сходство названий, изучают совершенно разные объекты. Физическая химия исследует вещества, состоящие из большого числа атомов и молекул, с помощью физических методов и на основе законов физики. В химической физике главное — физическое исследование элементарных химических процессов и строения молекул, т. е. здесь изучают отдельные частицы вещества.

Одним из передовых направлений химии является **биохимия** — наука, изучающая химические основы жизни.

Очень интересные результаты получены в области **космической химии**, которая занимается химическими процессами, протекающими на планетах и звездах, а также в межзвездном пространстве.

Важной областью химии является возникшая в последние десятилетия **математическая химия.** Ее задача — применение математических методов для обработки результатов химических экспериментов, поиска связей между строением и свойствами вещества, кодирование веществ по их молекулярной структуре, прогнозирование возможного числа изомеров органических веществ.

Таким образом, мы видим, что современная химия самым тесным образом взаимодействует со всеми другими областями естествознания. «Чистой» химии, изолированной от других наук, сегодня уже нет. Ни одно серьезное химическое исследование не обходится без использования физических методов для установления структуры веществ и математических методов для анализа результатов. В нашей книге мы будем постоянно выявлять и подчеркивать физические и математические аспекты химии.

Основу химии составляют атомно-молекулярная теория, теория строения атомов и молекул, закон сохранения массы и энергии и периодический закон.

§ 1.3. Атомно-молекулярная теория. Доказательство существования атомов и молекул

Процесс познания складывается таким образом, что блестящие догадки и великие теории, появлению которых мы обязаны творческим гениям, через некоторое время становятся едва ли не тривиальными фактами, которые большинством людей принимается на веру. Многие ли из нас могли бы самостоятельно, на основе наблюдений и размышлений, догадаться, что Земля круглая или что Земля вращается вокруг Солнца, а не наоборот, и наконец, что существуют атомы и молекулы? С высоты современной науки основные положения атомно-молекулярной теории выглядят прописными истинами. Давайте, однако, отвлечемся от давно известных научных резуль-

татов, поставим себя на место ученых прошлого и попытаемся дать ответ на два главных вопроса. Во-первых, из чего состоят вещества? Во-вторых, почему вещества бывают разными и почему одни вещества могут превращаться в другие? На решение этих сложных вопросов наука уже потратила более 2 000 лет. В результате появилась атомно-молекулярная теория, основные положения которой можно сформулировать следующим образом.

1. Все вещества состоят из молекул. **Молекула** — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

2. Молекулы состоят из атомов. **Атом** — наименьшая частица элемента в химических соединениях. Разным элементам соответствуют разные атомы.

3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

4. При химических реакциях молекулы одних веществ превращаются в молекулы других веществ. Атомы при химических реакциях не изменяются.

Как же ученые догадались о существовании атомов?

Атомы были придуманы в Греции в V в. до н. э. Философ Левкипп (500–440 до н. э.) задался вопросом, можно ли каждую частичку материи, какая бы малая она ни была, разделить на еще более мелкие частицы. Левкипп считал, что в результате такого деления можно получить настолько малую частицу, что дальнейшее деление станет невозможным.

Ученик Левкиппа философ Демокрит (460–370 до н. э.) назвал эти крошечные частицы «атомами» (атомос — неделимый). Он считал, что атомы каждого элемента имеют особые размеры и форму и что именно этим объясняются различия в свойствах веществ. Вещества, которые мы видим и ощущаем, образуются при соединении между собой атомов различных элементов, и, изменив природу этого соединения, можно одно вещество превратить в другое.

Демокрит создал атомную теорию почти в современном виде. Однако эта теория была лишь плодом философских размышлений, не связанных с природными явлениями и процессами. Она не была подтверждена экспериментально, поскольку древние греки вообще не проводили экспериментов, они ставили размышления выше наблюдений.

Первый эксперимент, подтверждающий атомную природу вещества, был проведен лишь спустя 2000 лет. В 1662 г. ирландский химик Роберт Бойль (1627–1691) при сжатии воздуха в U-образной трубке под давлением столбика ртути обнаружил, что объем воздуха в трубке обратно пропорционален давлению:

$$pV = \text{const}$$

Французский физик Эдм Мариотт (1620–1684) подтвердил это соотношение через 14 лет после Бойля и заметил, что оно выполняется только при постоянной температуре.

Результаты, полученные Бойлем и Мариоттом, можно объяснить, только если признать, что воздух состоит из атомов, между которыми имеется пустое пространство. Сжатие воздуха обусловлено сближением атомов и уменьшением объема пустого пространства.

Если газы состоят из атомов, можно допустить, что твердые вещества и жидкости тоже состоят из атомов. Например, вода при нагревании кипит и превращается в пар, который, подобно воздуху, можно сжать. Значит, водяной пар состоит из атомов. Но если водяной пар состоит из атомов, почему жидкая вода и лёд не могут состоять из атомов? А если это справедливо для воды, это может быть справедливо и для других веществ.

Таким образом, эксперименты Бойля и Мариотта подтвердили существование мельчайших частиц вещества. Оставалось выяснить, что из себя представляют эти частицы.

В течение последующих 150 лет усилия химиков были направлены в основном на установление состава различных веществ. Вещества, которые разлагались на менее сложные вещества, были названы соединениями (сложными веществами), например вода, углекислый газ, железная окалина. Вещества, которые нельзя разложить, назвали элементами (простыми веществами), например водород, кислород, медь, золото.

В 1789 г. великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье (1743–1794) опубликовал знаменитую книгу «Элементарный курс химии» (Traité elementaire de chimie), в которой систематизировал накопленные к тому времени знания по химии. В частности, он привел список всех известных элементов, который содержал 33 вещества. Два названия в этом списке были принципиально ошибочными (свет и теплород), а восемь оказались впоследствии сложными веществами (известь, кремнезём и другие).

Развитие техники количественных измерений и методов химического анализа позволило определять соотношение элементов в химических соединениях. Французский химик Жозеф Луи Пруст (1754–1826) после тщательных экспериментов с рядом веществ установил *закон постоянства состава.*

! Все соединения, независимо от способа получения, содержат элементы в строго определенных весовых пропорциях.

Так, например, сернистый газ, получаемый сжиганием серы, действием кислот на сульфиты или любым другим способом, всегда содержит 1 весовую часть (массовую долю) серы и 1 весовую часть кислорода.

Оппонент Пруста, французский химик Клод Луи Бертолле (1748–1822), напротив, утверждал, что состав соединений зависит от способа их получения. Он считал, что, если в реакции двух элементов один из них взят в избытке, то и в образующемся соединении

весовая доля данного элемента будет также больше. Пруст, однако, доказал, что Бертолле получил ошибочные результаты из-за неточного анализа и использования недостаточно чистых веществ.

Удивительно, но ошибочная для своего времени идея Бертолле в настоящее время положена в основу большого научного направления в химии — *химического материаловедения*. Главная задача материаловедов — получение материалов с заданными свойствами, а основной метод — использование зависимости состава, структуры и свойств материала от способа получения.

Закон постоянства состава, открытый Прустом, имел фундаментальное значение. Он привел к мысли о существовании молекул и подтвердил неделимость атомов. В самом деле, почему в сернистом газе SO_2 весовое (массовое) соотношение серы и кислорода всегда 1 : 1, а не 1,1 : 0,9 или 0,95 : 1,05? Можно предположить, что при образовании частицы сернистого газа (впоследствии эта частица была названа молекулой) атом серы соединяется с определенным числом атомов кислорода, причем масса атомов серы равна массе атомов кислорода.

А что происходит, если два элемента могут образовывать между собой несколько химических соединений? На этот вопрос дал ответ великий английский химик Джон Дальтон (1766–1844), который из эксперимента сформулировал *закон кратных отношений* (*закон Дальтона*).

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то в этих соединениях массы одного элемента, приходящиеся на единицу массы другого элемента, относятся как небольшие целые числа.

Так, в трех оксидах железа на единицу веса (массы) кислорода приходятся 3,5, 2,625 и 2,333 весовых частей (массовых долей) железа соответственно. Отношения этих чисел таковы: 3,5 : 2,625 = = 4 : 3; 3,5 : 2,333 = 3 : 2.

Из закона кратных отношений следует, что атомы элементов соединяются в молекулы, причем молекулы содержат небольшое число атомов. Измерение массового содержания элементов позволяет, с одной стороны, определять молекулярные формулы соединений, а с другой — находить относительные массы атомов.

Например, при образовании воды одна весовая часть водорода соединяется с 8 весовыми частями кислорода. Если предположить, что молекула воды состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода, окажется, что атом кислорода в 8 раз тяжелее атома водорода.

Рассмотрим обратную задачу. Мы знаем, что атом железа в 3,5 раза тяжелее атома кислорода. Из соотношения

$$m(\mathrm{Fe}) : m(\mathrm{O}) = 2{,}333$$

следует, что в данном соединении на два атома железа приходится три атома кислорода, т. е. формула соединения — Fe_2O_3.

Рассуждая таким образом, Дальтон составил первую в истории таблицу атомных весов элементов. К сожалению, она оказалась во многих отношениях неверной, поскольку при определении атомных весов Дальтон часто исходил из неправильных молекулярных формул. Он считал, что атомы элементов почти всегда (за редким исключением) соединяются попарно. Формула воды по Дальтону — НО. Кроме того, он был уверен, что молекулы всех простых веществ содержат по одному атому.

Правильные формулы воды и многих других веществ были определены при исследовании химических реакций в газовой фазе. Французский химик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778–1850) обнаружил, что один объем водорода реагирует с одним объемом хлора и получаются два объема хлороводорода; при электролитическом разложении воды образуются один объем кислорода и два объема водорода и т. д. Это эмпирическое правило было опубликовано в 1808 г. и получило название *закона объемных отношений*.

! Объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Смысл закона объемных отношений выяснился после великого открытия итальянского химика Амедео Авогадро (1776–1856), сформулировавшего гипотезу (предположение), которая позднее была названа *законом Авогадро*.

! В равных объемах любых газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Это означает, что все газы ведут себя в некотором смысле одинаково и что объем газа при заданных условиях не зависит от природы (состава) газа, а определяется только числом частиц в данном объеме. Измеряя объем, мы можем определить число частиц (атомов и молекул) в газовой фазе. Великая заслуга Авогадро состоит в том, что он смог установить простую связь между наблюдаемой макроскопической величиной (объемом) и микроскопическими свойствами газообразных веществ (числом частиц).

Анализируя объемные соотношения, найденные Гей-Люссаком, и используя свою гипотезу (которую впоследствии назвали *законом Авогадро*), ученый установил, что молекулы газообразных простых веществ (кислорода, азота, водорода, хлора) двухатомные. Действительно, при реакции водорода с хлором объем не изменяется, следовательно число частиц также не изменяется. Если предположить, что водород и хлор одноатомны, в результате реакции присоединения исходный объем должен уменьшиться в два раза. Но после реакции объем не изменяется, значит, молекулы водорода и хлора содержат по два атома и реакция идет по уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Аналогично можно установить молекулярные формулы сложных веществ — воды, аммиака, углекислого газа и других веществ.

Как это ни странно, но современники не оценили и не признали выводы, сделанные Авогадро. Ведущие химики того времени Дж. Дальтон и Йенс Якоб Берцелиус (1779–1848) возражали против предположения, что молекулы простых веществ могут быть двухатомные, поскольку полагали, что молекулы образуются только из разных атомов (положительно и отрицательно заряженных). Под давлением таких авторитетов гипотеза Авогадро была отвергнута и постепенно забыта.

Лишь почти через 50 лет, в 1858 г. итальянский химик Станислао Канниццаро (1826–1910) случайно обнаружил работу Авогадро и понял, что она позволяет четко разграничить понятия «атом» и «молекула» для газообразных веществ. Именно Канниццаро предложил определения атома и молекулы, которые приведены в начале данного параграфа, и внес полную ясность в понятия «атомный вес» и «молекулярный вес». В 1860 г. в г. Карлсруэ (Германия) состоялся Первый международный химический конгресс, на котором после долгих дискуссий основные положения атомно-молекулярной теории получили всеобщее признание.

Подведем итоги. В развитии атомно-молекулярного учения можно выделить три фундаментальных этапа.

1. Рождение атомного учения, появление идеи (гипотезы) о существовании атомов (Левкипп и Демокрит).
2. Первое экспериментальное подтверждение атомной теории в опытах со сжатым воздухом (закон Бойля–Мариотта).
3. Открытие важной закономерности о том, что в молекуле атомы разных элементов присутствуют в определенных весовых соотношениях (закон кратных отношений Дальтона), и установление формул газообразных простых веществ (гипотеза Авогадро).

Интересно, что, когда было высказано предположение о существовании атомов, теория была впереди эксперимента (сначала атомы были придуманы, а через 2000 лет это было доказано). В случае молекул эксперимент опередил теорию: идея существования молекул была выдвинута для объяснения экспериментального закона кратных отношений. В этом смысле история атомно-молекулярной теории — характерный пример, который отражает разные пути научных открытий.

§ 1.4. Закон сохранения массы и энергии

После доказательства существования атомов и молекул самым важным открытием стал закон сохранения массы, который был сформулирован в виде философской концепции великим русским ученым Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) в 1748 г. и подтвержден экс-

периментально им самим в 1756 г. и независимо от него французским химиком А.Л. Лавуазье в 1789 г.

Масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Опыты по сжиганию веществ, которые проводились до Ломоносова, наводили на мысль о том, что в процессе реакции изменяется (не сохраняется) масса вещества (материи). Вот как проводились опыты до Ломоносова. При нагревании на воздухе ртуть превращалась в красную окалину (оксид ртути, как мы знаем), масса продукта была больше исходной массы ртути. Масса золы при сгорании дерева, напротив, всегда меньше массы исходного вещества. Немецкий врач и химик Георг Эрнст Шталь (1659–1734) пытался объяснить изменения тем, что горючие вещества содержат некую субстанцию — флогистон (от греческого флогистос — горючий), которая в процессе горения улетучивается или передается от одного вещества другому. Это означало, что горение вещества есть реакция разложения на флогистон и негорючий остаток. Но тогда получалось, что есть положительный флогистон (содержится в дереве), который приводит к уменьшению массы при горении, и отрицательный (в металлах), который дает увеличение массы после реакции.

Ломоносов провел простой опыт, который показал, что горение металла есть реакция присоединения, а увеличение массы металла происходит в результате присоединения части воздуха. При прокаливании металлов в запаянном стеклянном сосуде он обнаружил, что по окончании реакции масса сосуда не изменилась. Более того, после вскрытия сосуда туда устремлялся воздух — и масса сосуда увеличивалась. Таким образом, *закон сохранения массы* был сформулирован благодаря аккуратному измерению массы ВСЕХ участников реакции.

Масса веществ при химической реакции сохраняется.

К сожалению, как это не раз случалось за последние 250 лет, открытие русского ученого не было замечено зарубежными учеными. Закон сохранения массы утвердился в химии только после аккуратных и тщательно обоснованных опытов Лавуазье, который проводил реакции сжигания металлов и восстановления оксидов металлов углем и ни в одном случае не обнаружил уменьшения или увеличения массы продуктов реакции по сравнению с исходными веществами.

Закон сохранения массы имел огромное значение для атомно-молекулярной теории. Он подтвердил, что атомы неделимы и при химических реакциях не изменяются. Молекулы при реакции обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется, и поэтому общая масса веществ в процессе реакции сохраняется.

Закон сохранения массы — частный случай общего закона природы — *закона сохранения энергии*.

Энергия изолированной системы постоянна.

Движение и взаимодействия различных видов материи сопровождаются изменением энергии, но при любых процессах в изолированной системе *энергия не производится и не уничтожается, а только переходит из одной формы в другую*. Например, энергия электромагнитного излучения, действующего на молекулу, может переходить в энергию вращательного движения атомов или поступательного движения молекулы; напротив, энергия, освобождаемая или потребляемая при химической реакции, может переходить в энергию излучения.

Одной из форм энергии является так называемая *энергия покоя*, которая *связана с массой соотношением Эйнштейна*

$$E_0 = m_0 \cdot c^2,$$

где c — скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Это соотношение показывает, что масса может переходить в энергию и наоборот. Именно это и происходит при ядерных реакциях, и поэтому закон сохранения массы в ядерных процессах нарушается. Однако закон сохранения энергии остается справедливым и в этом случае, если учитывать энергию покоя.

При химических реакциях изменение массы, вызванное выделением или поглощением энергии, очень мало. Тепловой эффект любой химической реакции составляет по порядку величины ~100 кДж/моль. Посчитаем, как при этом изменяется масса:

$$\Delta m = \Delta E / c^2 = 10^5 \text{ Дж/моль} : (3 \cdot 10^8)^2 \text{ м}^2/\text{с}^2 \approx$$
$$\approx 10^{-12} \text{ кг/моль} = 10^{-9} \text{ г/моль}$$

Такое малое изменение массы трудно зарегистрировать экспериментально (хотя и возможно). Поэтому можно утверждать, что в *химических реакциях закон сохранения массы выполняется* практически точно.

§ 1.5. Периодический закон. История открытия

На рубеже XVIII–XIX вв. после утверждения атомно-молекулярной теории наблюдался бурный рост числа открытий химических элементов. Так, только за первое десятилетие XIX в. было открыто 14 новых элементов. Рекордсмен среди первооткрывателей английский химик Гемфри Дэви (1778–1829) за один год с помощью электролиза получил шесть простых веществ (натрий, калий, магний, кальций, стронций, барий). К 1830 г. число известных элементов достигло 55.

Существование такого большого числа элементов, весьма различных по своим свойствам, озадачивало химиков и требовало упорядочения и систематизации. Многие ученые пытались найти хотя бы какие-то закономерности в списке известных химических элементов; некоторые даже добивались в этом определенных успехов, причем известные ученые оспаривали приоритет открытия периодического закона Д. И. Менделеевым.

Решающую роль сыграл первый Международный химический конгресс (1860 г.), после которого стало ясно, что основной характеристикой химического элемента является его атомный вес.

Француз Б. де Шанкуртуа в 1862 г. впервые расположил элементы в порядке возрастания атомных весов и разместил их по спирали вокруг цилиндра. Каждый виток спирали содержал по 16 элементов; сходные элементы, как правило, попадали в вертикальные столбцы, хотя были и значительные отклонения. Работа Шанкуртуа осталась незамеченной, однако выдвинутая им идея расположения элементов в порядке возрастания атомных весов оказалась плодотворной.

Двумя годами позже английский химик Джон Ньюлендс, руководствуясь этой идеей, разместил элементы в виде таблицы и заметил, что свойства элементов периодически повторяются через каждые семь номеров. Например, хлор по свойствам похож на фтор, калий — на натрий, селен — на серу и т. д. Данную закономерность Ньюлендс назвал «законом октав», фактически предвосхитив понятие периода. К сожалению, Ньюлендс настаивал на длине периода в семь элементов, поэтому в его таблице наряду с правильными последовательностями было много случайных и неправильных (кобальт–хлор, железо–сера и даже углерод– ртуть).

Немецкий ученый Лотар Мейер в 1870 г. построил график зависимости атомного объема элементов от их атомного веса и обнаружил отчетливую периодическую зависимость, причем число элементов в периоде, вопреки закону октав, не сохранялось от периода к периоду.

Во всех этих работах много общего. Шанкуртуа, Ньюлендс и Мейер обнаружили некоторую периодичность изменения свойств элементов в зависимости от их атомного веса. Однако они не смогли создать периодическую систему элементов, включив туда все известные элементы, поскольку в открытых ими закономерностях многие элементы не находили своего места. Никаких серьезных выводов из своих наблюдений этим ученым сделать не удалось, хотя в расположении элементов по атомным весам они «чувствовали» проявления *общего закона*.

Этот общий закон, который теперь называется *периодическим законом*, был открыт великим русским химиком Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834–1907), который в 1869 г. сформулировал его в виде основных положений.

1. Элементы, расположенные по величине атомного веса, обнаруживают явственную периодичность свойств.
2. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например сходных с Al и Si элементов с атомным весом 65–75.
3. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии.
4. Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атомов.

Первое положение было известно еще до Менделеева, однако именно Менделеев придал ему характер общего закона, предсказав на его основе существование еще не открытых элементов, изменив атомные веса ряда элементов и расположив некоторые элементы в таблице вопреки их атомным весам, но в полном соответствии с их свойствами (главным образом валентностью). Положения (2)–(4) открыты именно Менделеевым и являются логическими следствиями из периодического закона. Правильность этих следствий, подтвержденная многими опытами в течение последующих двух десятилетий, позволила говорить о периодическом законе как о строгом законе природы.

В результате Менделеев предложил свой вариант Периодической системы элементов. Первый (черновой) набросок Таблицы элементов появился 17 февраля (1 марта по новому стилю) 1869 г. Типографский вариант таблицы был опубликован 1 марта в небольшой заметке под названием «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве» (рис. 1.1), а 6 марта 1869 г. профессор Н. А. Меншуткин сделал официальное сообщение об открытии Д. И. Менделеева на заседании Русского химического общества.

			Ti=50	Zr=90	?=180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pl=106,6	Os=199
H=1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207,0
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Рис. 1.1. Фрагмент страницы из статьи Д.И. Менделеева, содержащей первую в истории Периодическую систему элементов

Открытие периодического закона весьма поучительно. Сам Менделеев рассказывал об этом так: «Невольно зародилась мысль о том, что между весом и химическими свойствами необходимо должна быть связь. А так как вес вещества, хотя и не абсолютный, а лишь относительный, выражается окончательно в виде весов атомов, то надо искать функциональное соответствие между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами. Искать же что-либо, хотя бы грибы или какую-нибудь зависимость, нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни минуты не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайность допустить было невозможно».

В самой первой таблице Менделеева все элементы до кальция включительно те же, что и в современных таблицах (за исключением благородных газов) (см. рис. 1.1). Если и далее элементы располагать по увеличению атомных весов, после кальция должны следовать титан ($A = 50$), ванадий ($A = 51$), хром ($A = 52$). Менделеев, однако, поставил после кальция знак вопроса, а затем титан, изменив его атомный вес с 52 до 50. Неизвестному элементу, обозначенному знаком вопроса, был приписан атомный вес $A = 45$, т. е. среднее арифметическое атомных весов кальция и титана. Далее между цинком и мышьяком Менделеев оставил сразу два пустых места для двух еще не открытых элементов. Кроме того, в его таблице теллур стоит перед иодом, хотя последний имеет меньший атомный вес. Можно заметить, что при таком расположении элементов по вертикали таблицы находятся только сходные элементы, а в горизонтальных рядах отчетливо проявляется периодичность изменения свойств элементов.

В последующие два года Менделеев значительно усовершенствовал Периодическую систему. В 1871 г. вышло первое издание его учебника «Основы химии», в котором Периодическая система приведена почти в современном виде, с группами и периодами. Там же появилась более знакомая нам формулировка *периодического закона*.

! Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

Замечательно то, что Менделеев не только предсказал существование новых элементов, но и описал их свойства. В 1871 г. в журнале Русского химического общества появилась статья Менделеева «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов». В этой статье были подробно описаны свойства трех неизвестных элементов, которые Менделеев на-

звал экабор (на санскрите «эка» означает «одно и то же»), экаалюминий и экасилиций.

Менделеев полагал (и это подтвердилось в дальнейшем), что химические свойства новых элементов и формулы их основных соединений должны быть такими же, как и у их аналогов. Например, кремний (Silicium) не вытесняет водород из растворов кислот, образует оксид SiO_2, а его соли (хлорид и фторид) полностью гидролизуются. Описывая экасилиций, Менделеев утверждал, что этот элемент также не реагирует с кислотами, формула его оксида $ЭO_2$, и его соли разлагаются водой. Атомные веса элементов и физические свойства их соединений (плотность, температура кипения) Менделеев рассчитывал как среднее арифметическое аналогичных величин для соседей по группе и периоду. Например, экабор, расположенный в периоде между кальцием (атомный вес 40, плотность 1,5 г/см^3) и титаном (атомный вес 50, плотность 4,5 г/см^3), должен иметь атомный вес (40 + 50)/2 = 45 и плотность (1,5 + 4,5)/2 = 3,0 г/см^3.

В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран при изучении спектров цинковой руды обнаружил следы нового элемента, который он назвал галлием в честь своей родины (Галлия — древнеримское название Франции). Ученому удалось выделить этот элемент в чистом виде и изучить его свойства. Узнав об этом открытии, Менделеев увидел, что свойства галлия совпадают со свойствами предсказанного им экаалюминия. Более того, Менделеев сообщил Буабодрану, что тот неверно измерил плотность галлия, которая должна быть 5,9–6,0 г/см^3 вместо 4,7 г/см^3, как определил Буабодран. Действительно, более аккуратные измерения привели к правильному значению 5,904 г/см^3.

Через четыре года шведский химик Л. Нильсон из минерала гадолинита выделил новый элемент и назвал его скандием. Коллега Нильсона П. Клеве сразу же указал на сходство свойств скандия и описанного Менделеевым экабора.

Периодический закон Менделеева был окончательно признан, после того как немецкий химик К. Винклер в 1886 г., анализируя серебряную руду, получил элемент, который он назвал германием. Свойства германия и его соединений практически полностью совпали с предсказаниями Менделеева для экасилиция.

Таким образом, Менделеев провел блестящий теоретический анализ огромного числа экспериментальных данных, сформулировал свои результаты в виде общего закона и сделал на его основе предсказания, которые вскоре были подтверждены экспериментально. Открытие периодического закона — классический пример научного подхода к познанию окружающего мира.

В рамках науки конца XIX в. обосновать периодический закон было невозможно. Сам Менделеев писал в очередном издании «Основ химии»: «*Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого,*

а тем более причину еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц».

Элементы квантовой механики атомов, которая позволила объяснить периодичность изменения свойств элементов, мы изложим в главе 2.

Обсудим кратко, как же построена Периодическая система элементов. Существует два основных варианта Периодической системы: таблица с короткими периодами (короткопериодный вариант) более распространена в нашей стране, тогда как таблица с длинными периодами (длиннопериодный вариант) чаще используется в западных странах.

В короткопериодном варианте Периодическая система состоит из семи периодов (10 рядов) и восьми групп. *Периодом* называется наименьшая последовательность элементов, начинающаяся щелочным металлом (или водородом) и заканчивающаяся инертным газом. Первый период содержит два элемента, второй и третий — по восемь, четвертый и пятый — по 18, шестой и седьмой — по 32 элемента.

Физическое обоснование периодического закона и Периодической системы на основе электронного строения атомов мы дадим в главе 2.

§ 1.6. Основные понятия химии

Отвлечемся от истории открытия законов химии и сформулируем некоторые важные понятия химии.

Атом — наименьшая частица элемента в химических соединениях (*определение Канниццаро*, 1860).

В *современном определении* атома учитывается его строение.

Атом — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Частицу, состоящую из ядра и электронов и имеющую заряд, называют **атомным ионом**.

Данное определение охватывает и некоторые экзотические атомы, например атом позитрония, который состоит из электрона и его античастицы — положительно заряженного позитрона (ядра атома элемента водорода).

Химический элемент — вид атомов с определенным зарядом ядра. Например, атомы кислорода O, входящие в состав любых соединений ($CuSO_4$, CO_2 и т. д.), имеют один и тот же заряд ядра + 8.

В настоящее время достоверно известно 118 элементов.

Элементы с порядковыми номерами 114, 116 и 118 были открыты в 1999–2000 гг. в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) (г. Дубна, Московская область) при сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией (США). В течение нескольких

месяцев мишень, покрытую слоем трансуранового элемента, бомбардировали пучком тяжелых ионов. В результате происходили следующие реакции:

$$^{244}_{94}Pu + {}^{48}_{20}Ca \rightarrow {}^{289}_{114}Fl + 3n$$

$$^{248}_{96}Cm + {}^{48}_{20}Ca \rightarrow {}^{292}_{116}Lv + 4n$$

$$^{249}_{98}Cf + {}^{48}_{20}Ca \rightarrow {}^{294}_{118}Uuo + 3n$$

Элемент 114 был назван флеровий (символ Fl) в честь Г. Н. Флёрова — российского физика, основателя ОИЯИ, 116-й элемент получил имя ливерморий (символ Lv) в честь города, в котором находится знаменитая научная лаборатория. Символ Uuo обозначает элемент 118, по номенклатуре ИЮПАК: унуноктий — один-один-восемь, т. е. 118.

Атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом и образуют молекулы.

Молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами (*определение Канниццаро*, 1860).

Современное определение. **Молекула** — электронейтральная замкнутая система из наименьшего числа атомов, связанных химическими связями. Замкнутая система означает, что атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом и не взаимодействуют с атомами других молекул.

Система взаимодействующих атомов, имеющая заряд, называется **молекулярным ионом.**

Индивидуальные молекулы существуют только в газовой фазе. Например, пары воды состоят из молекул H_2O, которые находятся на значительном расстоянии друг от друга и химически друг с другом не взаимодействуют. В жидкой воде или во льду между молекулами H_2O образуются *водородные связи*, которые объединяют молекулы в агрегаты, поэтому здесь уже нет отдельных молекул H_2O и нельзя говорить о замкнутой системе (подробнее об агрегатных состояниях см. гл. 4).

В газовой фазе существует огромное число самых разнообразных молекул, поскольку в принципе любой атом может при возбуждении (поглощении энергии) реагировать с любым другим атомом или молекулой. Получены и подробно исследованы в газовой фазе такие необычные молекулы и ионы, как NaK, He_2, HeAr, H_3^+, Na_4, $Ar \cdot H_2O$, $HCl \cdot CO_2$, CH_5^+ и др.

Вещество — это любая совокупность атомов и молекул в определенном агрегатном состоянии. Вещества бывают простые и сложные. В состав **простых веществ** входят атомы только одного элемента. **Сложные вещества**, или **химические соединения**, содержат атомы нескольких элементов.

Важно различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Например, простое вещество углерод характеризу-

ется определенными физическими и химическими свойствами. Химический элемент углерод — вид атомов с зарядом ядра +6, которые могут входить в состав простых веществ (графит, алмаз и др.) или сложных веществ (сода, углекислый газ, уксусная кислота).

Для многих элементов существуют несколько простых веществ разного состава или строения, соответствующие простые вещества называются *аллотропными модификациями* или аллотропными формами. Это явление называется *аллотропией*. Например, элемент кислород имеет две аллотропные модификации — кислород O_2 и озон O_3, элемент углерод образует несколько простых веществ (аллотропных модификаций) — алмаз, графит, карбин, фуллерен C_{60}[1] и графен[2].

Многие из современных химических символов элементов придумал шведский химик Якоб Берцелиус. Он предложил обозначать элемент первой буквой его латинского названия. Если первая буква уже отдана другому элементу, добавляется вторая буква. Так, углерод, известный человеку с незапамятных времен, обозначается буквой C (Carboneum), а кальций и хлор, открытые намного позже, — двумя буквами: Ca (Calcium) и Cl (Chlorum) соответственно.

Состав соединений записывается с помощью химических формул из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента в молекуле. Химическая формула газообразного вещества отражает состав молекулы (H_2, He, $COCl_2$, O_3), а для твердых и жидких веществ формула, как правило, указывает соотношение атомов элементов (CaS, C, H_2O), поскольку для таких веществ понятие молекулы является неопределенным (см. гл. 3).

Процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, называют **химическими реакциями**.

---

[1] C_{60} — аллотропная форма углерода. Бакминстерфуллерен (или просто фуллерен) C_{60} был впервые получен в 1985 г. в струе чистого гелия, со сверхзвуковой скоростью обдувающей графитовый электрод, поверхность которого облучали мощным лазером. Молекула C_{60} — многогранник, напоминающий футбольный мяч, точнее, это сфероид с икосаэдрической симметрией, в каждой вершине которого находится атом углерода, связанный с тремя другими атомами посредством σ-связей; 60 π-электронов (по одному от каждого атома) образуют единую сопряженную систему. Молекула C_{60} — родоначальник класса фуллеренов, подобно тому как бензол — родоначальник ароматических соединений. В 1996 г. ученые, открывшие фуллерен, были удостоены Нобелевской премии по химии.

[2] Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2-гибридизации и соединенных посредством σ- и π-связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Графен обладает большой механической жесткостью и рекордно большой теплопроводностью. Графен был впервые получен только в 2004 г., он еще недостаточно изучен и вызывает повышенный интерес ученых. За «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» уроженцам России, ныне живущим и работающим за рубежом, А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 г.

При химических реакциях ядра атомов не затрагиваются и число атомов каждого элемента сохраняется. Классификация химических реакций осуществляется по многим признакам (см. гл. 7): по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции, по тепловому эффекту, по степени превращения веществ, по способу разрыва химической связи, по степени окисления реагентов.

Химические реакции записывают посредством химических уравнений и схем, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаково, что отражает закон сохранения массы.

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$$

Например, запишем схему окисления толуола в бензойную кислоту и уравнение реакции окисления толуола перманганатом калия в кислом растворе:

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = \\ = 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$

Коэффициенты перед формулами веществ в химических уравнениях называют стехиометрическими коэффициентами (**стехиометрия** — раздел химии, изучающий объемные и массовые соотношения между реагирующими веществами). Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции, называют **стехиометрическими количествами.**

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому в качестве единицы измерения удобно выбрать массу одного из атомов и массы остальных атомов выражать относительно нее. Именно так и поступал основоположник атомной теории Дальтон, который составил таблицу атомных масс, приняв массу атома водорода за единицу.

До 1961 г. в физике за атомную единицу массы (сокращенно а. е. м.) была принята 1/16 массы атома кислорода ^{16}O, а в химии — 1/16 средней атомной массы природного кислорода, который является смесью трех изотопов. Химическая единица массы была на 0,03% больше, чем физическая.

В настоящее время в физике и химии принята единая система измерения относительных масс элементов. В качестве единицы атомной массы выбрана 1/12 массы атома углерода ^{12}C:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12\, m(^{12}C) = 1{,}66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1{,}66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Относительная атомная масса элемента A_r — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1/12 массы атома ^{12}C. При расчете относительной атомной массы учитывает-

ся распространенность изотопов элемента в земной коре. Например, хлор имеет два природных изотопа ^{35}Cl (75,5%), и ^{37}Cl (24,5%) и относительная атомная масса элемента хлора

$$A_r(Cl) = \frac{0{,}755 \cdot m(^{35}Cl) + 0{,}245 \cdot m(^{37}Cl)}{\frac{1}{12} m(^{12}C)} = 35{,}5$$

Из определения относительной атомной массы следует, что средняя абсолютная масса атома равна относительной атомной массе, умноженной на 1 а. е. м. = $1{,}66057 \cdot 10^{-24}$ г:

$$m(Cl) = 35{,}5 \cdot 1{,}66057 \cdot 10^{-24} = 5{,}89 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

Относительная молекулярная масса вещества M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы вещества к 1/12 массы атома ^{12}C. Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов в составе молекулы, например:

$$M_r(N_2O) = 2 \cdot A_r(N) + A_r(O) = 2 \cdot 14{,}0067 + 15{,}9994 = 44{,}0128$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на 1 а. е. м. в граммах.

Если взять некоторый образец вещества, число атомов и молекул в нем очень велико. Для измерения количества вещества используют специальную единицу измерения — моль. **1 моль** содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов углерода в 12 г изотопа ^{12}C.

Масса одного атома ^{12}C равна 12 а. е. м. (по определению а. е. м.), поэтому число атомов в 12 г изотопа ^{12}C равно:

$$N_A = 12 \text{ г}/12 \cdot 1{,}66057 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1/1{,}66057 \cdot 10^{-24} = 6{,}0221 \cdot 10^{23}$$

Таким образом, *1 моль вещества содержит $6{,}0221 \cdot 10^{23}$ частиц* этого вещества.

Физическую величину N_A называют *постоянной Авогадро*, она имеет размерность $[N_A]$ = моль$^{-1}$. Число $6{,}0221 \cdot 10^{23}$ называют *числом* (или *постоянной*) *Авогадро*.

Молярная масса M — масса 1 моль вещества. Легко показать, что численные значения молярной массы M и относительной молекулярной массы M_r совпадают, однако молярная масса имеет размерность, $[M]$ = г/моль; молекулярная масса M_r — безразмерный параметр.

$$M = N_A \cdot m(1 \text{ молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.} =$$
$$= (N_A \cdot 1 \text{ а. е. м.}) \cdot M_r = M_r \cdot 1 \text{ г/моль}$$

Это означает, что, если масса одной молекулы, например, 44 а. е. м., то масса 1 моль молекул составляет 44 г.

Постоянная Авогадро служит коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от расчетов молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются

справедливыми для молей (при замене а. е. м. на граммы). Например, запишем уравнение реакции

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Из уравнения следует, что один атом кальция реагирует с одной молекулой водорода или, что одно и то же, 1 моль кальция реагирует с 1 моль водорода.

Молярная масса M, масса m и число молей ν вещества связаны формулой:

$$\nu = m/M$$

§ 1.7. Газовые законы

Изучение свойств газообразных веществ и химических реакций с участием газов сыграло настолько важную роль в становлении атомно-молекулярной теории, что газовые законы заслуживают особого обсуждения (см. § 4.3). В этом параграфе мы рассмотрим законы поведения *идеальных* газов, молекулы которых не взаимодействуют друг с другом.

Состояние идеального газа заданной массы характеризуется тремя параметрами: давлением p, объемом V и температурой T. Между этими величинами были экспериментально установлены количественные соотношения.

1) При постоянной температуре

$$p_1V_1 = p_2V_2, \text{ или } pV = \text{const}$$
(закон Бойля–Мариотта)

2) При постоянном давлении

$$V_1/T_1 = V_2/T_2, \text{ или } V/T = \text{const}$$
(закон Гей-Люссака)

3) При постоянном объеме

$$p_1/T_1 = p_2/T_2, \text{ или } p/T = \text{const}$$
(закон Шарля)

Из этих трех законов можно вывести *объединенный газовый закон*:

$$p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2, \text{ или } pV/T = \text{const}$$

Это уравнение было установлено французским физиком Б. Клапейроном в 1834 г. Значение постоянной зависит только от количества газа. Уравнение для одного моля газа было выведено Менделее-

вым в 1874 г. Для 1 моль газа постоянная называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается R:

$$pV = RT$$

где R = 8,314 Дж/(моль·К) = 0,0821 л·атм/(моль·К). Для произвольного количества газа ν правую часть этого уравнения надо умножить на ν:

$$pV = \nu RT$$

И, наконец, подставляя в это уравнение выражение для числа молей, находим общее уравнение состояния идеального газа

$$pV = (m/M) \cdot RT$$

которое называют уравнением *Клапейрона–Менделеева*. Это уравнение справедливо для всех газов в любых количествах и любых значений p, V и T, при которых газы можно считать идеальными.

Рассмотрим некоторые следствия из уравнения Клапейрона–Менделеева.

Нормальными условиями (сокращенно н. у.) для газов считаются давление p_0 = 1 атм = 101,325 кПа и температура T_0 = 273,15 К = 0 °С. Найдем объем 1 моль газа при н. у.:

$$V_m = RT_0/p_0 = 8{,}314 \cdot 273{,}15/101{,}325 = 22{,}413 \text{ л/моль}$$

Уравнение Клапейрона–Менделеева позволяет найти количество газообразного вещества по его объему. При нормальных условиях

$$\nu = V/V_m = V/(22{,}413 \text{ л/моль})$$

При произвольных условиях

$$\nu = pV/(RT)$$

где объем газа следует выражать в литрах, а численное значение R зависит от размерности давления.

Многие химические реакции, в том числе газовые, проводят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях из уравнения Клапейрона–Менделеева следуют два замечательных результата.

1) $$V = \nu RT/p = \nu \cdot (RT/p)$$

При p = const и T = const в скобках получаем постоянную. Это означает, что

$$V_1/\nu_1 = V_2/\nu_2, \text{ или } V \propto \nu$$

Следовательно, *объем газа прямо пропорционален числу молей (и числу молекул), причем коэффициент пропорциональности (RT/p)*

одинаков для всех газов и зависит только от давления и температуры.

Это есть не что иное, как **закон Авогадро.**

Из этого же утверждения вытекает закон объемных отношений Гей-Люссака (см. § 1.3). Рассмотрим реакцию горения пропана:

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

При сгорании 1 моль C_3H_8 требуется 5 моль O_2 и образуется 3 моль CO_2 и 4 моль паров H_2O. Но число молей пропорционально объему газа, если объемы всех газов измерены при одинаковых условиях:

$$V(C_3H_8) : V(O_2) : V(CO_2) : V(H_2O) = 1 : 5 : 3 : 4$$

Таким образом, при стехиометрических расчетах газовых реакций вместо числа молей газов можно использовать их объемы.

2) Найдем с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева выражение для плотности газов:

$$\rho = m/V = pM/RT = (p/RT) \cdot M$$

Выражение в скобках является постоянным при p = const и T = const. Это означает, что

$$\rho_1/M_1 = \rho_2/M_2, \text{ или } \rho \infty M$$

Следовательно, плотность газов прямо пропорциональна молярной массе при заданных давлении и температуре. Этот результат позволяет ввести относительную плотность газов D, которая показывает, во сколько раз один газ тяжелее другого.

$$D_A(B) = \rho(B)/\rho(A) = M(B)/M(A)$$

Например, азот тяжелее гелия в 7 раз, поскольку плотность азота по гелию равна:

$$D_{He}(N_2) = M(N_2)/M(He) = 28/4 = 7$$

Задачи с решениями

Задача 1. Вычислите число атомов азота в 100 г карбоната аммония, содержащего 10% неазотистых примесей.

Решение. Большинство расчетных задач лучше решать в молях. Масса чистого карбоната аммония $m((NH_4)_2CO_3) = 100 \cdot 0{,}9 = 90$ г. Число молей карбоната аммония

$$\nu((NH_4)_2CO_3) = m/M = 90/96 = 0{,}938 \text{ моль}$$

Согласно химической формуле $(NH_4)_2CO_3$, 1 моль этого вещества содержит 2 моль атомов N, поэтому

$$\nu(N) = 2\nu((NH_4)_2CO_3) = 1{,}876$$

Число атомов азота получим при умножении числа молей азота на постоянную Авогадро:

$$N(\mathrm{N}) = \nu \cdot N_\mathrm{A} = 1{,}876 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}13 \cdot 10^{24}$$

Ответ. $1{,}13 \cdot 10^{24}$ атомов азота.

Задача 2. Определите формулу химического соединения, если массовые доли составляющих его элементов: H — 2,04%, S — 32,65%, O — 65,31%.

Решение. По массовым долям элементов можно найти только простейшую формулу. Возьмем образец вещества массой 100 г и найдем отношение количеств элементов (в молях) в этом образце. Для этого следует разделить массу каждого элемента на его относительную атомную массу:

$$\nu(\mathrm{H}) : \nu(\mathrm{S}) : \nu(\mathrm{O}) = 2{,}04/1 : 32{,}65/32 : 65{,}31/16 = 2{,}04 : 1{,}02 : 4{,}08$$

Наименьшее из чисел (1,02) принимаем за единицу и находим отношение:

$$\nu(\mathrm{H}) : \nu(\mathrm{S}) : \nu(\mathrm{O}) = 2 : 1 : 4$$

Отсюда следует, что в молекуле химического соединения на 2 атома водорода приходится 1 атом серы и 4 атома кислорода. Следовательно, формула искомого соединения $\mathrm{H_2SO_4}$.

Ответ. $\mathrm{H_2SO_4}$.

Задача 3. Определите формулу вещества, если оно содержит 6,25 мол.% P, 12,5 мол.% N, 56,25 мол.% H, 25,0 мол.% O. Назовите это вещество, предложите способ его получения и напишите одно уравнение реакции с его участием.

Решение. В предыдущей задаче были даны массовые доли элементов, которые затем перевели в мольные доли и по ним нашли простейшую формулу. В этой задаче мольные доли уже даны. Возьмем 1 моль вещества и найдем количество элементов:

$$\nu(\mathrm{P}) : \nu(\mathrm{N}) : \nu(\mathrm{H}) : \nu(\mathrm{O}) = 0{,}0625 : 0{,}125 : 0{,}5625 : 0{,}25 = 1 : 2 : 9 : 4$$

Отсюда простейшая формула — $\mathrm{PN_2H_9O_4}$. Этой формуле отвечает гидрофосфат аммония $(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4}$. Это вещество получают взаимодействием концентрированного раствора аммиака с точно рассчитанным количеством фосфорной кислоты:

$$2\mathrm{NH_3} + \mathrm{H_3PO_4} = (\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4}$$

Простейшая реакция, которую можно придумать с участием этого вещества, — это обменная реакция с растворимыми солями кальция в водном растворе:

$$(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4} + \mathrm{CaCl_2} = \mathrm{CaHPO_4}\downarrow + 2\mathrm{NH_4Cl}$$

Ответ. $(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4}$.

Задача 4. Установите формулу кристаллогидрата сульфата железа(II), если известно, что эта соль содержит 45,32% воды по массе.

Решение. 1-й способ. Пусть в состав молекулы кристаллогидрата входят x молекул воды. Общая формула соли — $FeSO_4 \cdot xH_2O$. 1 моль этой соли имеет массу $(152 + 18x)$ г и содержит $18x$ г воды. Массовая доля воды

$$\omega(H_2O) = 18x/(152 + 18x) = 0{,}4532$$

Откуда $x = 7$.

2-й способ. Массовая доля соли в кристаллогидрате равна $100\% - 45{,}32\% = 54{,}68\%$. 1 моль безводной соли $FeSO_4 \cdot xH_2O$ имеет массу 152 г, что составляет 54,68% массы 1 моль кристаллогидрата. Значит, молярная масса кристаллогидрата:

$$M(FeSO_4 \cdot xH_2O) = 152/0{,}5468 = 278 \text{ г/моль}$$

Откуда находим, что $x = 7$.

Ответ. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Задача 5. При нормальных условиях 12 л газовой смеси, состоящей из аммиака и оксида углерода(IV), имеют массу 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?

Решение. Пусть $V(NH_3) = x$ л, $V(CO_2) = y$ л. Массы газов: $m(NH_3) = (x/22{,}4) \cdot 17$ г, $m(CO_2) = (y/22{,}4) \cdot 44$ г. Составим систему уравнений:

$$x + y = 12 \text{ (объем смеси)}$$
$$\frac{x}{22{,}4} \cdot 17 + \frac{y}{22{,}4} \cdot 44 = 18 \text{ (масса смеси)}$$

Решая систему, находим: $x = 4{,}62$ л, $y = 7{,}38$ л.

Ответ. 4,62 л NH_3, 7,38 л CO_2.

Задача 6. Вычислите массовую долю хрома в смеси хромата калия и дихромата калия, в которой массовая доля калия 35%.

Решение. Возьмем 1 моль смеси и пусть $\nu(K_2CrO_4) = x$, $\nu(K_2Cr_2O_7) = 1 - x$, тогда масса смеси $194x + 294(1 - x) = 294 - 100x$. Количество калия в смеси $\nu(K) = 2x + 2(1 - x) = 2$ моль, а его масса $m(K) = 2 \cdot 39 = 78$ г. По определению, массовая доля калия:

$$\omega(K) = 78/(294 - 100x) = 0{,}35$$

Откуда $x = 0{,}71$. Количество хрома в смеси

$$\nu(Cr) = x + 2(1 - x) = 2 - x = 1{,}29 \text{ моль}$$

а его масса

$$m(Cr) = 1{,}29 \cdot 52 = 67 \text{ г}$$

Массовая доля хрома:

$$\omega(Cr) = 67/(294 - 100 \cdot 0{,}71) = 0{,}30$$

Ответ. $\omega(Cr) = 0{,}30$.

Задача 7. При действии избытка соляной кислоты на 8,24 г смеси оксида марганца(IV) с неизвестным оксидом MO_2, который не реагирует с соляной кислотой, получено 1,344 л газа (при н. у.). В другом опыте установлено, что мольное отношение оксида марганца(IV) к неизвестному оксиду 3 : 1. Установите формулу неизвестного оксида и вычислите его массовую долю в смеси.

Решение. По реакции MnO_2 с соляной кислотой выделяется хлор:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Согласно уравнению реакции количество MnO_2 равно количеству выделившегося Cl_2:

$$\nu(MnO_2) = \nu(Cl_2) = V/V_m = 1{,}344/22{,}4 = 0{,}06 \text{ моль}$$

Масса MnO_2 в смеси $0{,}06 \cdot 87 = 5{,}22$ г. Масса второго оксида MO_2 $8{,}24 - 5{,}22 = 3{,}02$ г, по условию его количество $0{,}06 : 3 = 0{,}02$ моль. Молярная масса искомого оксида

$$M(MO_2) = 3{,}02/0{,}02 = 151 \text{ г/моль}$$

Откуда атомная масса элемента M: $151 - 32 = 119$ г/моль, что соответствует олову Sn. Следовательно, в смеси содержится оксид SnO_2, его массовая доля $3{,}02/8{,}24 = 0{,}367$, или 36,7%.

Ответ. 36,7% SnO_2.

Задача 8. При взаимодействии 10 г металла с раствором кислоты выделилось 4 л водорода (н. у.). Определите этот металл.

Решение. Обозначим валентность металла в образующейся соли через k. Поскольку формула кислоты неизвестна, можно написать лишь сокращенное ионное уравнение:

$$M + kH^+ = M^{k+} + (k/2)\,H_2$$

Согласно уравнению реакции, $\nu(M) = (2/k) \cdot \nu(H_2) = (2/k) \times \times (4/22{,}4) = 0{,}357/k$ моль. Отсюда атомная масса металла

$$A(M) = 10/(0{,}357/k) = 28k \text{ г/моль}$$

Теперь надо перебрать значения k в интервале от 1 до 4 (металлы с валентностью больше 4 не образуют катионов в растворе) и посмотреть, существуют ли металлы с данной молярной массой и данной валентностью.

$k = 1$, $A = 28$. Элемент — кремний Si, неметалл. Не подходит.
$k = 2$, $A = 56$. Элемент — железо Fe, валентность 2. Подходит.

$k = 3$, $A = 84$. Элемент — криптон Kr, неметалл. Не подходит.

$k = 4$, A=112. Элемент — кадмий Cd. Кадмий не образует четырехзарядных ионов. Не подходит.

Ответ. Железо.

Задачи для самостоятельного решения

1. Сколько молекул содержится в стакане воды (200 мл)?
2. Рассчитайте, какова масса (в граммах) одной молекулы азота.
3. Вычислите число атомов азота в 20 г мочевины (карбамида), содержащей 10% неазотистых примесей.
4. Сколько атомов водорода содержится: а) в 10 моль бутана; б) в 3 л аммиака (н. у.), в) в 2 г метиламина?
5. Вычислите массу хлора, содержащегося в 15 г хлорэтена.
6. Покажите, пользуясь определениями, что молярная масса численно равна относительной молекулярной массе. Какие размерности имеют эти величины?
7. Найдите молярные объемы воды и пентана (плотность 0,626 г/мл) при нормальных условиях.
8. Химический состав минерала серпентина условно передается формулой $Mg_3H_4Si_2O_9$. Выразите формулу этого минерала в виде соединений оксидов.
9. Некоторый газ горит в хлоре, образуя азот и хлороводород, причем объемы вступившего в реакцию хлора и образовавшегося азота относятся как 3 : 1. Какой это газ?
10. Определите формулу вещества, если известно, что оно содержит 7,69% Ag, 23,08% N, 46,15% H, 23,08% O (по молям).
11. Одинаковое ли число молекул: а) в 0,5 г азота и 0,5 г метана; б) в 0,5 л азота и 0,5 л метана; в) в смесях 1,1 г CO_2 с 2,4 г O_3 и 1,32 г CO_2 с 2,16 г O_3?
12. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре 0,47 и 0,295 соответственно.
13. Масса смеси оксидов углерода равна 44 г, объем смеси 28 л (н. у.). Сколько молекул CO_2 приходится на 1 молекулу CO?
14. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 5,88% водорода по массе.
15. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?
16. Содержание фосфора в одном из его оксидов 56,4%. Плотность паров этого вещества по воздуху 7,6. Установите молекулярную формулу оксида.
17. При разложении 0,4373 г двухосно́вной кислоты, образованной шестивалентным элементом, выделилось 0,4058 г ангидрида этой кислоты. Определите формулу кислоты.

18. Неизвестная соль содержит элемент X, а также водород, азот и кислород в следующем массовом соотношении: X : H : N : O = = 12 : 5 : 14 : 48. Определите формулу соли.

19. Найдите молекулярную формулу соединения, содержащего: а) 43,4% Na, 11,3% C, 45,3% O; б) 40% C, 6,67% H, 53,33% O (предложите 3 варианта формул).

20. Выведите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если известно, что при прокаливании 36,6 г соли потеря в массе составляет 5,4 г.

21. Выведите формулу кристаллогидрата фосфата цинка, если известно, что массовая доля соли в нем равна 84,2%.

22. Какое органическое соединение содержит 29,4% водорода по массе? Как его можно получить? (Напишите схему необходимых превращений.)

23. В некотором количестве кристаллогидрата ацетата калия содержится $3{,}612 \cdot 10^{23}$ атомов углерода и $1{,}084 \cdot 10^{24}$ атомов водорода. Сколько атомов кислорода в этой порции кристаллогидрата?

24. При взаимодействии 6,85 г металла с водой выделилось 1,12 л водорода (при н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

25. При разложении 21 г карбоната двухвалентного металла выделилось 5,6 л оксида углерода(IV) (при н. у.). Установите формулу соли.

26. При частичном разложении пероксида водорода, находящегося в 100 г 3,4%-го раствора, выделилось 0,56 л кислорода (н. у.). Какая часть пероксида водорода подверглась разложению?

27. После длительного прокаливания порошка меди на воздухе масса его увеличилась на 1/8. Определите состав образовавшейся смеси (в % по массе).

28. Рассчитайте, какую долю от массы реагирующих газов при синтезе хлороводорода составляет водород, если он взят с 10%-м избытком по объему.

29. При пропускании 2 л воздуха (н. у.) через склянку с концентрированной серной кислотой масса ее увеличилась на 0,2 г. Вычислите массовую долю водяных паров в воздухе. Среднюю молярную массу воздуха примите равной 28,9 г/моль.

30. К 250 г 12%-го раствора нитрата серебра прибавили 300 г 4%-го раствора хлорида натрия. Вычислите массу образовавшегося осадка.

31. Какой объем углекислого газа (н. у.) выделится при обработке 15 г карбоната натрия, содержащего 15% примесей, избытком соляной кислоты?

32. Из 18 г этанола было получено 12 г диэтилового эфира. Рассчитайте выход реакции дегидратации.

33. Из образца нитробензола массой 13,00 г получили анилин массой 7,44 г с выходом 80%. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце нитробензола.

34. Массовая доля цинка в его сплаве с железом равна 85%. Какой объем водорода (н. у.) выделится при взаимодействии 14 г такого сплава с избытком соляной кислоты?

35. Хватит ли 50 мл 15%-го раствора уксусной кислоты (плотность 1,02 г/мл) для окисления 4,8 г магния? Ответ подтвердите расчетом.

36. При взаимодействии чистого кристаллогидрата бромида натрия массой 1,39 г с избытком раствора нитрата серебра было получено 1,88 г осадка. Выведите формулу кристаллогидрата бромида натрия.

37. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате нитрата железа(III) равна 0,713. Установите формулу кристаллогидрата.

38. Напишите формулу углеводорода, в котором масса углерода равна массе водорода.

39. В некотором объеме число молекул хлорпропанола равно числу молекул пропанола. Рассчитайте массовые доли веществ в такой смеси.

40. Смесь оксидов углерода занимает объем 1,68 л (н. у.) и содержит $8{,}73 \cdot 10^{23}$ электронов. Вычислите объемные доли газов в смеси.

41. Чему равно число атомов водорода в 22,4 л смеси (н. у.) бутадиена и диметилового эфира?

42. Смесь метана и метиламина пропустили через соляную кислоту, при этом объем газовой смеси уменьшился вдвое. Вычислите массовые доли газов в исходной смеси.

43. Массовые доли оксида железа(II, III) и оксида кремния(IV) в железной руде равны 0,8 и 0,1 соответственно. Какова массовая доля кислорода в этой руде?

44. Вычислите массовую долю нитрита натрия в водном растворе, если известно, что в 15,0 г раствора содержится $4{,}8 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода.

45. При обработке соляной кислотой 100 г стали, содержащей в виде примеси сульфид железа(II), выделился сероводород, на поглощение которого было затрачено 22,7 г 10%-го раствора нитрата свинца. Вычислите массовую долю серы в стали.

46. К 40 г смеси, содержащей 30% (по массе) MgO, 20% ZnO и 50% BaO, прибавили 600 мл 12%-го раствора серной кислоты (плотность 1,08 г/мл). Определите количество воды в полученном растворе.

47. Гидрокарбонат натрия и карбонат калия смешали в молярном соотношении 1 : 1. Какой объем газа (н. у.) выделится при действии на 15 г смеси избытка раствора азотной кислоты?

48. При взаимодействии 12,8 г металла с избытком 60%-й азотной кислоты выделяется 8,96 л (н. у.) бурого газа и образуется соль,

в которой степень окисления металла +2. Установите, что это за металл.

49. Определите формулу соединения, если известно, что оно содержит 28% металла, 24% серы и 48% кислорода по массе.

50. При разложении 0,197 г иодида металла до чистого металла и иода на нагретой до 1200 °С вольфрамовой проволоке масса последней увеличилась на 0,030 г. Иодид какого металла был взят?

51. При взаимодействии 1,04 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 0,448 л водорода (при н. у.). Определите этот металл.

52. При сжигании 2,48 г смеси пропана, пропина и пропена образовалось 4,03 л углекислого газа (н. у.). Сколько граммов воды получилось?

53. При сжигании смеси массой 36,4 г, содержащей этанол и уксусную кислоту, образовалась вода массой 32,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

54. Некоторое количество смеси гидрата дигидрофосфата калия и дигидрата гидрофосфата калия с равными массовыми долями веществ растворили в воде, которую взяли в 10 раз больше по массе, чем смеси. Сколько атомов кислорода приходится на один атом фосфора в полученном растворе?

55. Какой объем при 1000 °С и нормальном давлении займут газообразные продукты, образовавшиеся при прокаливании 43 г смеси гидроксида алюминия, карбоната магния и гидрокарбоната калия с молярным соотношением 1 : 2 : 3 соответственно?

Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Открытие частиц, из которых состоят атомы, и исследование строения атомов (а затем и молекул) — наиболее интересные страницы истории науки. Знание электронного и ядерного строения атомов позволило провести исключительно полезную систематизацию фактов, что облегчило понимание и изучение химии.

§ 2.1. Модели строения атома

Первые доказательства сложного строения атомов были получены при изучении прохождения электрического тока через жидкости. Опыты выдающегося английского ученого Майкла Фарадея в 30-х годах XIX в. навели на мысль о том, что электрический ток осуществляют отдельные единичные заряды.

Величина единичного заряда была определена в более поздних экспериментах по пропусканию электрического тока через газы (опыты с так называемыми «катодными лучами»). Было установлено, что катодные лучи — это поток отрицательно заряженных частиц, которые получили названия *электронов*.

Прямое доказательство сложного строения атома было получено после открытия самопроизвольного распада атомов некоторых элементов — *радиоактивности* (А. Беккерель, 1896). После установления природы α-, β- и γ-лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899–1903), открытия ядер атомов (Э. Резерфорд, 1909–1911), определения заряда электрона (Р. Милликен, 1909) Резерфорд в 1911 г. предложил одну из первых моделей атома.

Модель Резерфорда. Суть этой *планетарной* модели строения атома можно свести к нескольким утверждениям.

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть объема атома.
2. Весь положительный заряд атома и почти вся его масса сосредоточены в его ядре (позднее было показано, что масса электрона равна 1/1823 а. е. м.).

3. Вокруг ядра вращаются электроны. Число электронов в атоме равно положительному заряду его ядра.

Модель Резерфорда оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и в конце концов упасть на него. Никаких доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было, отсюда следовало, что модель Резерфорда в чем-то ошибочна.

Теория Бора. В 1913 г. датский физик Нильс Бор предложил свою теорию строения атома. При этом Бор не отрицал полностью предыдущие представления о строении атома: как и Резерфорд, он считал, что электроны вращаются вокруг ядра подобно планетам вокруг Солнца. Однако к этому времени Дж. Франк и Г. Герц (1912) доказали дискретность энергии электрона в атоме, и это позволило Бору положить в основу новой теории *два* необычных предположения (*постулата*).

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.

   Радиус орбиты r и скорость электрона v связаны квантовым соотношением Бора:

$$m_e v r = n\hbar \qquad (2.1)$$

   где m_e — масса электрона, n — номер орбиты, $\hbar$ — постоянная Планка ($\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с).
2. При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

Таким образом, Бор предположил, что *электрон в атоме не подчиняется законам классической физики*. Согласно Бору, излучение или поглощение энергии определяется переходом атома из одного состояния, например, с энергией E_1, в другое — с энергией E_2, что соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую. При таком переходе излучается или поглощается энергия ΔE.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \qquad (2.2)$$

где ν — частота излучения, $h = 2\pi\hbar = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Бор, используя формулу (2.2), рассчитал частоты линий спектра атома водорода, которые очень хорошо согласовывались с экспериментальными значениями, однако для других атомов эта теория не давала удовлетворительных результатов.

Квантовая модель строения атома. В последующие годы некоторые положения теории Бора были переосмыслены и дополнены. Наиболее существенное нововведение — понятие об электронном облаке, которое пришло на смену понятию об электроне только как

частице. Теорию Бора сменила *квантовая теория*, которая учитывает *волновые свойства электрона* и других элементарных частиц, образующих атом (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	усл. ед.	г	а.е.м.
Электрон	$-1{,}6 \cdot 10^{-19}$	−1	$9{,}10 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	0	0	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

В основе *современной теории строения атома* лежат следующие положения.

1. *Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.* Он может вести себя и как частица, и как волна: подобно частице, электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время движущиеся электроны проявляют волновые свойства, например поток электронов способен к дифракции. Длина волны электрона λ и его скорость v связаны *соотношением де Бройля*:

$$\lambda = h/mv \qquad (2.3)$$

где m — масса электрона.

2. *Для электрона невозможно точно измерить одновременно координату и скорость.* Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Математическим выражением этого *принципа неопределенности* служит соотношение

$$\Delta x \cdot m \cdot \Delta v > \hbar/2 \qquad (2.4)$$

где Δx — неопределенность координаты (положения в пространстве), Δv — погрешность измерения скорости.

3. *Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой области околоядерного пространства*, однако вероятность его нахождения в разных точках этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называют **орбиталью.**

4. *Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов* (общее название этих частиц — *нуклоны*). Число протонов в ядре совпадает с порядковым номером элемента в Периодической системе, сумма числа протонов и числа нейтронов дает **массовое число элемента.**

Последнее положение было сформулировано после того, как в 1920 г. Э. Резерфорд открыл протон, а в 1932 г. Дж. Чедвик — нейтрон.

Общее название различных видов атомов — **нуклиды.** Нуклид можно характеризовать любыми двумя из трех фундаментальных параметров элемента: A — массовое число, Z — заряд ядра, равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре. Эти параметры связаны между собой:

$$\begin{aligned} Z &= A - N \\ N &= A - Z \\ A &= Z + N \end{aligned} \qquad (2.5)$$

Нуклиды с одинаковым Z, но различными A и N, называют **изотопами.**

Сформулированные выше положения составляют суть новой теории, описывающей движение микрочастиц, — *квантовой механики*[1]. (Описание движения обычных тел по законам Ньютона называют *классической механикой.*) Большой вклад в развитие квантовой механики внесли француз Л. де Бройль, немец В. Гейзенберг, австриец Э. Шрёдингер, англичанин П. Дирак. Каждый из этих великих ученых был удостоен Нобелевской премии.

Уравнение Шрёдингера (иногда это уравнение называют волновым) очень сложное, и здесь мы его не приводим. Для нас важно, что, согласно квантовой механике, движение электрона вокруг ядра атома нельзя рассматривать как простое механическое перемещение.

Оказывается, поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение можно описать с помощью так называемой *волновой функции*, обозначаемой греческой буквой «пси», ψ. Физический смысл волновой функции $\psi(x, y, z)$ таков: квадрат абсолютного значения волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в точке пространства с координатами x, y, z.

В отличие от теории Бора, согласно которой электрон движется по определенным (стационарным) орбитам (траекториям), квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке вблизи ядра атома, но вероятность его пребывания в разных точках неодинакова: если бы можно было наблюдать электрон в атоме, оказалось бы, что где-то он бывает чаще, а где-то реже.

---

[1] В квантовой механике законы движения электрона выражают с помощью *уравнения Шрёдингера*, которое играет ту же роль в квантовой механике, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо общих положений. Оно было получено исходя из определенных аналогий между уравнениями оптики и классической механики.

Вероятностное нахождение электрона в определенной области пространства в любой момент времени соответствует *принципу неопределенности* Гейзенберга (см. выше пункт 2 современной теории строения атома), согласно которому положение электрона в пространстве и импульс электрона нельзя одновременно определить с абсолютной точностью.

Согласно современным представлениям, электроны в атоме образуют так называемое *электронное облако*, а «орбиты движения электронов» (понятие, введенное Бором) не что иное, как те области вокруг ядра, где электроны находятся чаще. Таким образом, электрон присутствует не на боровской орбите, а в некотором пространстве (пункт 3 теории). По современной терминологии *вместо* термина *орбита*, введенного Бором, чаще используют термин *орбиталь*.

Квантовая механика имеет сложный математический аппарат, и нам далее важны лишь те следствия теории, которые помогут разобраться в вопросах строения атома и строения молекул. Самое важное следствие состоит в следующем: *всю совокупность движения электрона в атоме описывают пять квантовых чисел* — главное n, побочное l, магнитное m_l, спиновое s и проекция спина m_s. Рассмотрим квантовые числа подробнее.

§ 2.2. Квантовые числа электронов

Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали (энергетический уровень) и может принимать любые целочисленные значения, начиная с 1: $n = 1, 2, 3, \ldots$. Под главным квантовым числом, равным ∞, подразумевают, что электрону сообщена энергия, достаточная для его полного удаления от ядра (ионизации атома).

Кроме того, оказывается, что в пределах одного уровня электроны могут находиться на разных энергетических *подуровнях*. Различие в энергетическом состоянии электронов, принадлежащих к разным подуровням данного энергетического уровня, отражает *побочное* (иногда его называют *орбитальным*) квантовое число l, которое может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$: $l = 0, 1, \ldots, n - 1$. Обычно численные значения l принято обозначать следующими буквенными символами:

Орбитальное число l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	s	p	d	f	g

Поэтому говорят о s-, p-, d-, f-, g-состояниях электронов, или о s-, p-, d-, f-, g-орбиталях.

Орбиталь — совокупность положений электрона в атоме, т. е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

Побочное (орбитальное) квантовое число l характеризует энергетическое состояние электронов на данном уровне, определяет форму электронного облака, а также орбитальный момент импульса p электрона (отсюда и второе название квантового числа l — орбитальное):

$$p = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad (2.6)$$

Таким образом, электрон, обладая свойствами частицы и волны, движется вокруг ядра, с наибольшей вероятностью образуя такое электронное облако, форма которого в *s*-, *p*-, *d*-, *f*- и *g*-состояниях различна.

Подчеркнем, что *форма электронного облака зависит от побочного квантового числа l*. Так, при $l = 0$ (*s*-орбиталь) *электронное облако имеет форму сферы* (сферическую симметрию) и не обладает направленностью в пространстве (рис. 2.1).

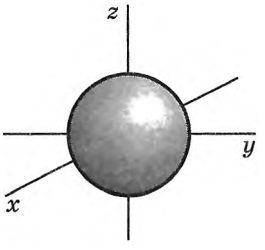


Рис. 2.1. Форма электронного облака *s*-орбитали

При $l = 1$ (*p*-орбиталь) *электронное облако имеет форму гантели*, т. е. форму тела вращения, полученного из «восьмерки» (рис. 2.2). Формы электронных облаков *d*-, *f*- и *g*-электронов намного сложнее.

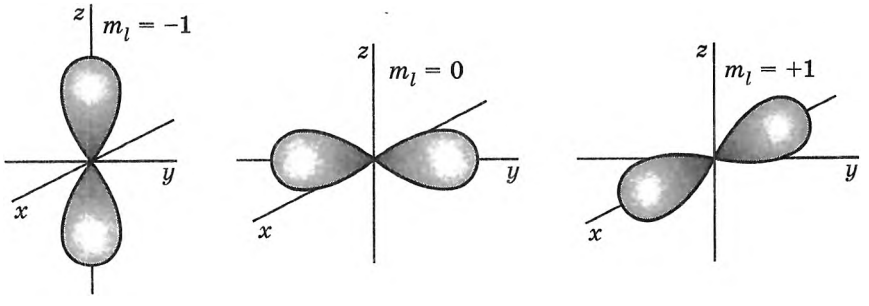


Рис. 2.2. Формы электронных облаков *p*-орбиталей

Магнитное квантовое число m_l. При движении электрона по замкнутой орбите возникает магнитное поле. Состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона (в результате его движения по орбите), характеризуется третьим квантовым числом — *магнитным квантовым числом* m_l. Это квантовое число *характеризует ориентацию орбитали в пространстве*, выражая проекцию орбитального момента импульса на направление магнитного поля.

Ориентация орбитали в пространстве определяется направлением вектора напряженности внешнего магнитного поля. Магнитное квантовое число m_l может принимать любые целые значения, как положительные, так и отрицательные, от $-l$ до $+l$, включая 0, т. е. всего может быть $(2l + 1)$ значений. Например, при $l = 0$ $m_l = 0$; при $l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$; при $l = 3$ магнитное квантовое число может иметь семь значений $(2l + 1 = 7)$: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, m_l характеризует величину проекции вектора орбитального момента количества движения на выделенное направление. Например, *p*-орбиталь («гантель») в магнитном поле может ориентироваться в пространстве в трех различных направлениях, так как для $l = 1$ магнитное квантовое число может принимать три значения: $-1, 0, +1$. Поэтому электронные облака вытянуты по осям x, y и z, причем ось каждого из них перпендикулярна двум другим (см. рис. 2.2).

Спиновое квантовое число m_s. Для объяснения всех свойств атома в 1925 г. была выдвинута гипотеза о наличии у электрона так называемого *спина* (для наглядности здесь использовали аналогию с вращением Земли вокруг своей оси при движении ее по орбите вокруг Солнца). На самом деле *спин — это чисто квантовое свойство электрона, не имеющее классических аналогов*. Строго говоря, **спин** — это собственный момент импульса электрона, не связанный с движением в пространстве. Для любого электрона абсолютное значение спина $s = 1/2$. Проекция спина на ось z (магнитное спиновое число m_s) может иметь два значения: $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$[1)].

Поскольку спин электрона s — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о *четырех квантовых числах*.

[1)] В дальнейшем условимся графически изображать электроны с $m_s = +1/2$ стрелкой вверх ↑, а электроны с $m_s = -1/2$ — стрелкой вниз ↓. Два электрона, имеющие одинаковые спины, часто называют электронами с параллельными спинами и обозначают ↑↑ (или ↓↓). Два электрона, имеющие противоположные спины, называют электронами с антипараллельными спинами и обозначают ↑↓.

§ 2.3. Электронные конфигурации атомов

При химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения[1], и химические свойства атомов зависят только от строения их электронных оболочек.

Выше показано, что состояние электронов можно описать набором четырех квантовых чисел, но для полного объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три основных положения:
1) *принцип Паули*;
2) *принцип наименьшей энергии*;
3) *правило Хунда*.

Принцип Паули. В 1925 г. швейцарский физик В. Паули (в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике) установил правило, названное впоследствии *принципом Паули* (или запретом Паули).

В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми свойствами.

Поскольку свойства электронов характеризуются квантовыми числами, принцип Паули часто формулируют иначе.

В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковые.

Из квантовых чисел n, l, m_l и m_s хотя бы одно должно обязательно различаться. Поэтому в атоме могут быть лишь два электрона с одинаковыми n, l и m_l: один из них имеет $m_s = +1/2$, другой — $m_s = -1/2$. Если же проекции спина двух электронов одинаковые, должно различаться одно из квантовых чисел n, l или m_l.

Зная принцип Паули, посмотрим, сколько же электронов в атоме может находиться на определенной «орбите» с главным квантовым числом n. Первой «орбите» соответствует $n = 1$. Тогда $l = 0$, $m_l = 0$ и m_s может иметь любое из двух значений: $+1/2$ или $-1/2$. Мы видим, что, если $n = 1$, таких электронов может быть только два.

В общем случае при любом заданном значении n электроны различаются побочным квантовым числом l, принимающим значения от 0 до $(n - 1)$. При заданных n и l может быть $(2l + 1)$ электронов с разными значениями магнитного квантового числа m_l, причем число электронов надо удвоить, так как заданным n, l и m_l соответствуют две проекции спина m_s ($+1/2$ и $-1/2$).

Следовательно, максимальное число электронов N с квантовым числом n выражается суммой

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1 + 3 + 5 + \ldots) = 2n^2 \qquad (2.7)$$

[1] Так называемые ядерные реакции, в том числе реакции радиоактивного распада, изучает специальный раздел химии — ***радиохимия***.

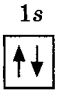
Отсюда ясно, почему на первом энергетическом уровне может быть не более 2 электронов, на втором — 8, на третьем — 18 и т. д.

Рассмотрим, например, атом водорода $_1$H, у которого всего один электрон. Спин этого электрона может быть направлен произвольно (т. е. $m_s = +1/2$ или $m_s = -1/2$), электрон находится в s-состоянии на первом энергетическом уровне с $n = 1$ (напомним еще раз, что первому энергетическому уровню соответствует один подуровень $1s$; второму уровню — два подуровня $2s$ и $2p$, третьему — три подуровня $3s$, $3p$, $3d$ и т. д.). Подуровень, в свою очередь, делится на *квантовые ячейки*[1] (энергетические состояния, число которых определяется числом возможных значений m_l, т. е. число квантовых ячеек $2l + 1$). Ячейку принято изображать прямоугольником, направление спина электрона — стрелками.

Состояние электрона в атоме водорода $_1$H можно записать как $1s^1$ или, что то же,

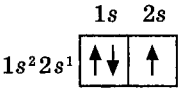


В атоме гелия $_2$He для обоих электронов квантовые числа $n = 1, l = 0$ и $m_l = 0$ одинаковые, квантовые числа m_s различны. Проекции спина двух электронов гелия $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Строение электронной оболочки атома гелия $_2$He можно записать как $1s^2$ или, что то же,

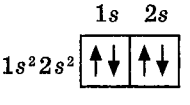


Заметим, что, согласно принципу Паули, в одной квантовой ячейке никогда не может быть двух электронов с параллельными спинами.

Третий электрон лития, согласно принципу Паули, не может находиться в состоянии $1s$, а только в состоянии $2s$:



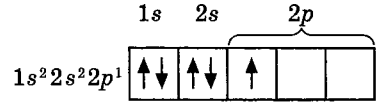
У бериллия:



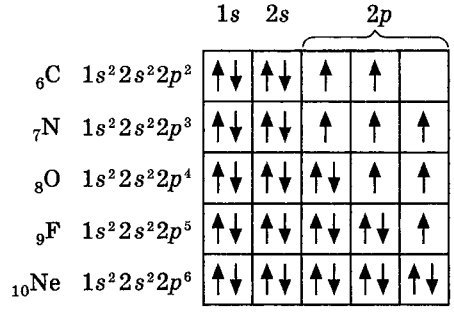
Пятый электрон бора $_5$B обязан попасть в состояние $2p$. Но при $n = 2$ побочное квантовое число l может иметь значения 0 и 1. При $l = 0$ магнитное квантовое число $m_l = 0$ ($2s$-состояние), а при $l = 1$

[1] Под «квантовой ячейкой» подразумевается орбиталь, характеризуемая одинаковым набором квантовых чисел n, l и m_l; в каждой ячейке могут находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами ↑↓.

(2*p*-состояние) $m_l = -1, 0, +1$. Этому 2*p*-состоянию соответствуют три квантовые ячейки. Заполнение ячеек электронами следующее:



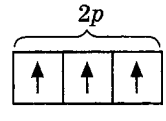
Изобразим строение электронных оболочек атомов оставшихся пяти элементов второго периода Периодической системы:



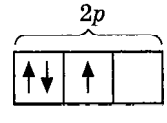
Заранее мы не могли знать, что электронные оболочки $_6$C, $_7$N и $_8$O должны быть заполнены именно так. Приведенное расположение спинов определяется так называемым *правилом Хунда* (впервые сформулировано в 1927 г. немецким физиком Ф. Хундом).

При данном *l* (т. е. в пределах определенного подуровня) электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Если, например, в трех *p*-ячейках атома азота надо распределить три электрона, каждый электрон попадет в свою ячейку, т. е. разместится на трех разных *p*-орбиталях:



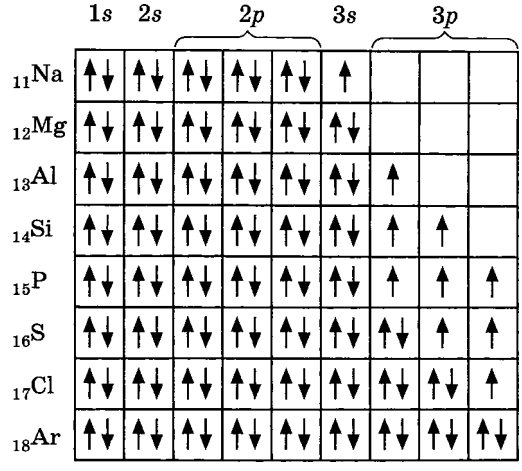
Для этого случая суммарный спин 3/2, так как $m_s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$. Нельзя расположить эти три электрона так:



потому что тогда проекция суммарного спина $m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$. *По этой же причине именно так, как приведено выше, расположены электроны в атомах углерода и кислорода.*

Рассмотрим далее электронные конфигурации атомов третьего периода Периодической системы Менделеева.

Начиная с натрия $_{11}$Na заполняется третий энергетический уровень с главным квантовым числом $n = 3$. Запишем электронные конфигурации атомов восьми элементов третьего периода Периодической системы:



Рассмотрим теперь электронную конфигурацию калия $_{19}$K — первого элемента четвертого периода. Сначала распределим по орбиталям 18 электронов: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Следующий, 19-й электрон калия, казалось бы, должен попасть на подуровень $3d$, которому соответствуют $n = 3$ и $l = 2$. Однако на самом деле этот валентный электрон атома калия уходит на орбиталь $4s$. После 18-го элемента заполнение оболочек происходит не в такой последовательности, как в трех первых периодах. Электроны в атомах следуют не только принципу Паули и правилу Хунда, но и *принципу наименьшей энергии*:

! Положение любого электрона в атоме должно обеспечивать состояние с минимальной энергией (такой электрон прочно удерживается вблизи ядра).

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным квантовым числом l. Поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел n и l наименьшая. Например, энергия электрона на подуровне $4s$ меньше, чем на $3d$, так как в первом случае $n + l = 4 + 0 = 4$, а во втором $n + l = 3 + 2 = 5$; на подуровне $5s$ ($n + l = 5 + 0 = 5$) энергия меньше, чем на $4d$ ($n + l = 4 + 2 = 6$); на $5p$ ($n + l = 5 + 1 = 6$) энергия меньше, чем на $4f$ ($n + l = 4 + 3 = 7$) и т. д.

В. М. Клечковский в 1961 г. впервые сформулировал общее положение.

Электрон в основном состоянии занимает уровень не с меньшим из возможных значений n, а с наименьшей суммой $n + l$.

В том случае, когда для двух подуровней суммы $n + l$ равны, сначала идет заполнение подуровня с меньшим n. Например, для подуровней $3d$, $4p$, $5s$ $n + l = 5$. В этом случае сначала происходит заполнение подуровней с меньшими n[1)], т. е. $3d - 4p - 5s$ и т. д. Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней показана на рис. 2.3.

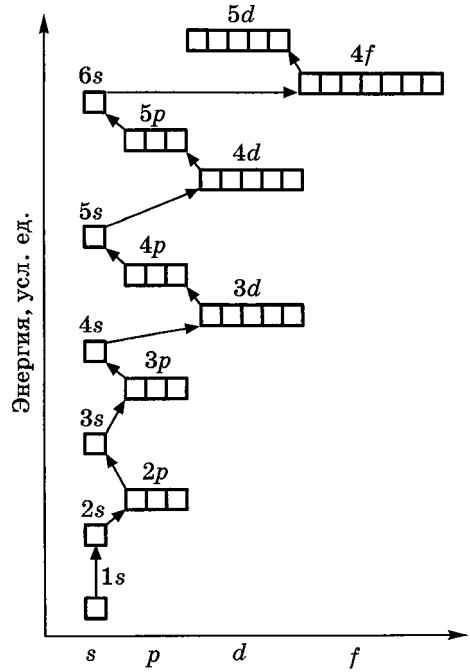
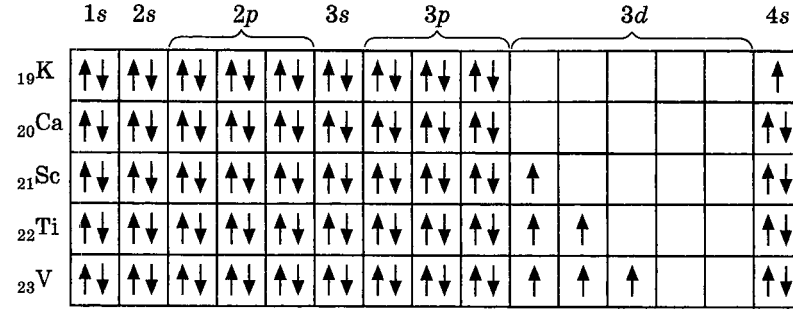


Рис. 2.3. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атомов элементов

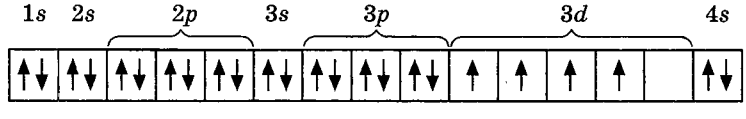
Следовательно, согласно принципу наименьшей энергии, электрону во многих случаях энергетически выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего» уровня не заполнен.

[1)] Из этого правила встречаются редкие исключения, когда энергии близких подуровней очень мало различаются. Например, подуровень $5d$ заполняется одним электроном $5d^1$ раньше, чем $4f$, а $6d^1$ и $6d^2$ раньше, чем $5f$. Причины этих исключений мы здесь не рассматриваем.

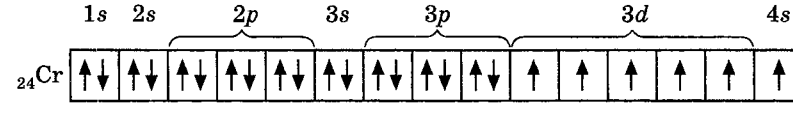


Именно поэтому у элементов четвертого периода сначала заполняется подуровень 4*s* и лишь потом подуровень 3*d*. Элементы, у которых идет заполнение *d*- и *f*-уровней, обычно называют **переходными** (см. гл. 17).

Следующий элемент четвертого периода — $_{24}$Cr. Основываясь на трех основных положениях — принципе Паули, правиле Хунда и принципе наименьшей энергии, электронную конфигурацию хрома можно было бы представить так:

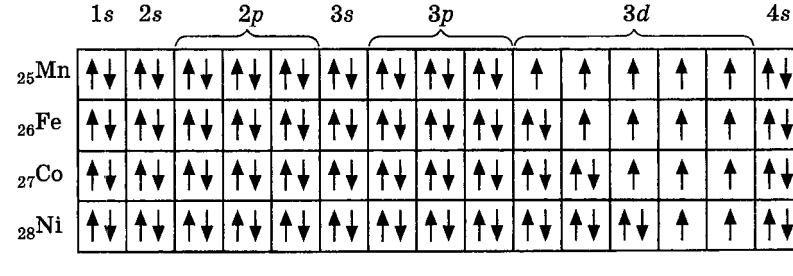


На самом деле у $_{24}$Cr электронная конфигурация иная (исключение касается еще одного элемента — $_{29}$Cu):

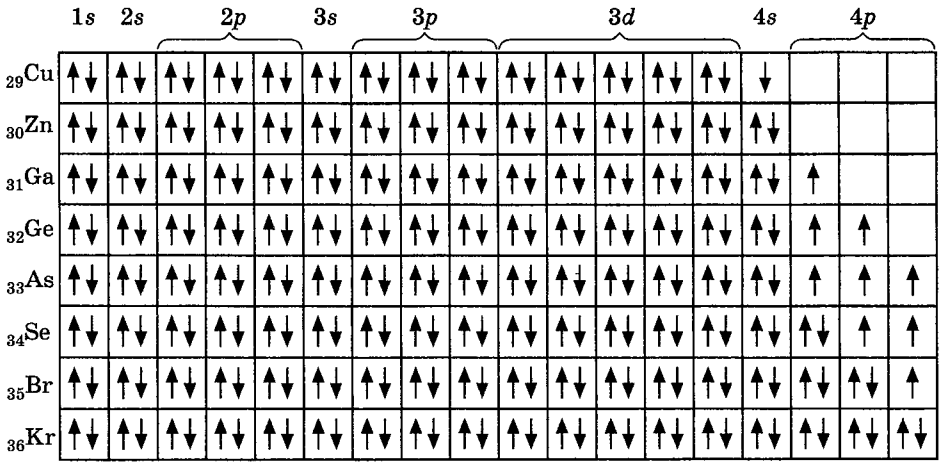


Причины аномальной электронной конфигурации хрома и меди будут рассмотрены в гл. 17.

Для атомов Mn, Fe, Co и Ni электронные конфигурации следующие:



Наконец, последние восемь элементов четвертого периода имеют такие конфигурации:



Мы рассмотрели электронные оболочки атомов элементов четырех первых периодов Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Теперь вы в состоянии самостоятельно написать электронную конфигурацию атома любого элемента Периодической системы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что *принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов.* В возбужденных состояниях атомов электроны могут находиться на любых орбиталях, если при этом не нарушается принцип Паули.

§ 2.4. Атомное ядро. Радиоактивность

Рассмотрев электронное строение атома, приведем теперь некоторые сведения о строении и свойствах атомных ядер. В химических реакциях принимают участие только электроны, однако известны превращения, в которых изменениям подвергаются ядра атомов, — это *ядерные реакции.*

Ранее уже было отмечено, что ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. В настоящее время известно, что строение атомных ядер более сложное (см. раздел «Новые элементарные частицы»). Но в этой книге мы будем рассматривать ядро, состоящее из протонов и нейтронов.

Выше было введено понятие изотопа. Подчеркнем, что в ядрах изотопов данного элемента содержится одинаковое число протонов, а следовательно, у них один и тот же атомный номер Z (который определяется именно числом протонов в ядре). Именно в связи с открытием изотопов возник вопрос об уточнении понятия **химический элемент** *согласно современным представлениям.*

! Химическим элементом называют вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра.

Протон имеет массу 1,0073 а. е. м. и заряд +1 (за единицу электрического заряда условно принят заряд электрона −1). Масса нейтрона 1,0087 а. е. м., заряд 0 (см. табл. 2.1). При символе элемента — химическом знаке — указывают массовое число (атомную массу), равное сумме протонов и нейтронов (иногда эту сумму также называют *нуклонным числом* или просто *нуклоном*), и порядковый номер, равный числу протонов в ядре. Атомную массу изотопа обычно записывают при символе элемента *слева сверху*, порядковый номер — *слева снизу*, например: $^{35}_{17}Cl$, $^{37}_{17}Cl$.

Эта форма записи распространяется и на элементарные частицы. β-Лучи, представляющие собой электроны, имеют ничтожно малое массовое число, им приписано массовое число 0. β-Частицы обозначают символом $^{0}_{-1}\beta$. α-Частицы (положительные двухзарядные ионы гелия) обозначают символом $^{4}_{2}He$, а нейтрон и протон — $^{1}_{0}n$ и $^{1}_{1}p$ соответственно.

У изотопов обычно нет специальных названий. Единственное исключение — элемент водород, изотопы которого имеют собственные символы и названия: протий $^{1}_{1}H$, дейтерий $^{2}_{1}D$, тритий $^{3}_{1}T$. Это обусловлено тем, что относительные атомные массы изотопов водорода весьма значительно различаются.

Новые элементарные частицы. Важный вклад в развитие квантовой механики внес английский физик Поль Дирак. Он объяснил спин электрона, а также предсказал существование античастиц, после чего был обнаружен позитрон $^{0}_{+1}\beta$. Работы Дирака ознаменовали новую «эру» в теории строения атома. Ранее считали, что есть только три элементарные частицы — электрон, протон и нейтрон. Предположения Дирака открыли «дорогу» другим элементарным частицам. В 1935 г. Нобелевский лауреат (1949 г.) Хидэки Юкава предположил существование мезона. Эта элементарная частица необходима для удержания вместе протонов и нейтронов в атомном ядре. С тех пор были предсказаны сотни (!) элементарных частиц, а некоторые были обнаружены при бомбардировке вещества частицами, обладающими огромными скоростями. Для этой цели используют ускорители частиц с высокой энергией.

В настоящее время считают, что только кварки[1)] и лептоны — истинно фундаментальные, или элементарные, частицы. Кварки были предсказаны Мюрреем Гелл-Манном (Нобелевская премия по физике, 1969 г.) и независимо Джорджем Цвейгом в 1964 г. До последнего времени не было экспериментальных доказательств существования кварков и

[1)] Слово «кварк» обязано своим происхождением роману Джеймса Джойса «Поминки по Финнегану», где посетитель кабачка произносит фразу: «Три кварка для мистера Марка!», подразумевая под «тремя кварками» три капли. Более подробно об «элементарных частицах» см. *М. Фримантл*, Химия в действии, ч. 1. — М.: Мир, 1991, с. 20.

лептонов. Их существование предполагалось на основе моделей атома, предложенных физиками-теоретиками. (Изучение элементарных частиц до последнего времени почти полностью было областью интересов физиков-теоретиков и специалистов в области высоких энергий.) Правда, в последние годы и химики стали изучать эффекты, к которым приводит бомбардировка молекул мюонами и другими элементарными частицами. И все же большинство химиков по-прежнему с уверенностью полагают, что есть только три фундаментальные частицы — электрон, протон и нейтрон, которые позволяют им успешно объяснять природу химических превращений и свойств химических систем.

Стабильные и радиоактивные (неустойчивые) изотопы. Стабильные изотопы не подвержены радиоактивному распаду, поэтому они сохраняются в природных условиях. Примерами стабильных изотопов могут служить ^{16}O, ^{12}C, ^{19}F. Большинство природных элементов состоит из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Самое большое число стабильных изотопов у олова (10 изотопов). В редких случаях, например у алюминия или фосфора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы (испытывают самопроизвольный распад, т. е. это радиоизотопы).

Радиоактивные изотопы (радионуклиды) могут быть естественными (природными) и искусственными (полученными путем ядерных реакций); и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом α- или β-частицы, до тех пор пока не образуется стабильный изотоп. У всех изотопов одного элемента практически одинаковые химические свойства.

Радиоактивный распад. Существуют три основных вида самопроизвольных ядерных превращений.

1) *α-Распад.* Ядро испускает α-частицу, которая представляет собой ядро атома гелия $^{4}_{2}He$ и состоит из двух протонов и двух нейтронов. При α-распаде массовое число исходного изотопа уменьшается на 4, заряд ядра — на 2, например:

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

2) *β-Распад.* В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β-частицу) и антинейтрино:

$$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$$

При β-распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:

$$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e$$

3) γ-*Распад*. Возбужденное ядро испускает коротковолновое γ-излучение (с очень малой длиной волны), при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд ядра остаются неизменными.

Скорость радиоактивного распада. Число актов распада ядер радиоактивного вещества в единицу времени (т. е. скорость распада) называется **радиоактивностью** или просто **активностью.** Скорость радиоактивного распада не зависит от внешних условий, например от температуры (в этом состоит важное отличие ядерных превращений от химических реакций). Радиоактивный элемент характеризуется периодом полураспада $\tau_{1/2}$ (греческая буква «тау», τ).

! Период полураспада — время, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества.

Период полураспада урана ^{238}U $\tau_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ лет, именно поэтому радиоактивность (активность) образца урана заметно не меняется по истечении нескольких лет. Период полураспада радия ^{226}Ra $\tau_{1/2} = 1600$ лет, т. е. активность (интенсивность радиоактивного излучения) радия выше, чем урана. Чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных элементов период полураспада может составлять от миллионных долей секунды до миллиардов лет.

На примере радиоактивного распада природного урана $^{238}_{92}U$ можно познакомиться с превращениями, которые приводят через промежуточно образующиеся радиоактивные изотопы к устойчивому изотопу свинца $^{206}_{82}Pb$ (рис. 2.4; период полураспада $\tau_{1/2}$ указан под стрелкой; частица, испускаемая атомом радиоактивного элемента, — над стрелкой).

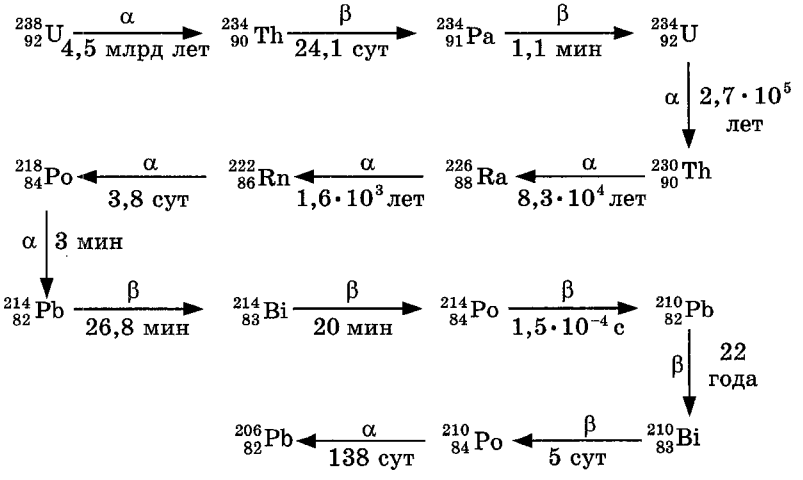


Рис. 2.4. Ряд урана-238

Найдем математическое выражение для **закона радиоактивного распада**, используя данное выше определение периода полураспада.

Обозначим массу исходных радиоактивных атомов через m_0. Тогда по истечении одного периода полураспада их масса уменьшится в два раза: $m_1 = \frac{1}{2}m_0$.

За время, равное двум периодам полураспада, распадается половина оставшихся атомов, т. е. $\frac{1}{2}m_1$, и остается $m_2 = \frac{1}{2}m_1 = \frac{1}{2} \times \times \left(\frac{1}{2}m_0\right) = m_0\left(\frac{1}{2}\right)^2$. По истечении трех периодов полураспада останется $m_3 = \frac{1}{2}m_2 = m_0\left(\frac{1}{2}\right)^3$ исходных радиоактивных атомов.

Отсюда выведем формулу, по которой, зная период полураспада $\tau_{1/2}$ элемента и исходную массу радиоактивных атомов, можно найти массу оставшихся атомов по истечении любого времени t:

$$m_{(t)} = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau_{1/2}} \qquad (2.8)$$

Это математическая запись *закона радиоактивного распада* (в общем случае для решения необходимо логарифмирование).

Скорость радиоактивного распада пропорциональна числу имеющихся (не претерпевших пока распад) радиоактивных атомов. Такие реакции называют **реакциями первого порядка** (см. § 5.2). Период полураспада радиоизотопа связан с *константой скорости реакции* радиоактивного распада, которая называется **постоянной радиоактивного распада** (или постоянной распада) и обозначается греческой буквой «лямбда», λ. Постоянная распада λ характеризует неустойчивость ядра радиоактивного изотопа (вероятность радиоактивного распада):

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / \lambda \qquad (2.9)$$

Каждый радиоактивный изотоп характеризуется постоянной распада λ и периодом полураспада $\tau_{1/2}$; зная эти константы изотопа, можно рассчитать время t, за которое активность данного радиоактивного источника уменьшается до заданного уровня. Из формул (2.8) и (2.9) следует

$$t = 2{,}303\,\frac{\lg(m_0/m_{(t)})}{\lambda} \qquad (2.10)$$

Заканчивая обсуждение естественной радиоактивности, отметим, что наряду с естественным радиоактивным рядом урана (рис. 2.4) известны еще два естественных ряда — *ряд актиния* (начинающийся с $^{235}_{92}\mathrm{U}$ и заканчивающийся $^{207}_{82}\mathrm{Pb}$) и *ряд тория* ($^{232}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}$). Четвертый радиоактивный ряд получен искусственно, он не существует в природе.

Детально разобраться в естественных радиоактивных рядах удалось после интенсивных исследований. Превращения элементов при радиоактивном распаде подчиняются *правилу смещения Содди–Фаянса* (закону радиоактивных смещений).

Если атом распадается с *испусканием* α-*частицы*, порядковый номер образовавшегося элемента на две единицы меньше по сравнению с номером исходного элемента; масса атома уменьшается на 4. В результате α-*распада образуется элемент, на две клетки смещенный в направлении к началу Периодической системы.*
Если атом распадается с испусканием β-частицы, порядковый номер образовавшегося элемента на единицу меньше по сравнению с номером исходного элемента; масса атома не изменяется. В результате β-*распада образуется элемент, на одну клетку смещенный к концу Периодической системы.*

γ-Излучение не вызывает изменения ни массы, ни заряда ядра атома.

Схема на рис. 2.4 наглядно иллюстрирует изложенное выше правило смещения Содди–Фаянса.

Ядерные реакции. О возможности искусственного превращения элементов мы уже упоминали. Первая ядерная реакция была осуществлена Резерфордом при бомбардировке α-частицами атомов азота:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p}$$

В настоящее время, чтобы осуществить искусственные превращения элементов, чаще используют протоны или нейтроны, например:

$$^{11}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Надо помнить, что в уравнениях ядерных реакций (в случае естественного или искусственного превращения элементов) всегда должно соблюдаться равенство сумм массовых чисел (сумма индексов при символе элемента вверху слева) реагентов и продуктов; то же относится и к зарядам ядер (индексы внизу слева).

В 1930 г. Э. Лоуренс создал первый в мире циклотрон (ускоритель элементарных частиц — «снарядов» для бомбардировки ядер атомов), после чего было открыто и изучено множество ядерных реакций. Изучением ядерных превращений занимается специальный раздел химии — *ядерная химия*.

Особое значение имел синтез неизвестных ранее элементов: технеция, франция, астата и других, а также всех трансурановых элементов (с порядковым номером > 92). В настоящее время получено

26 трансурановых элементов (от $Z = 93$ до $Z = 118$ включительно). Большинство трансурановых элементов с атомными номерами 99 и выше были получены бомбардировкой тяжелыми частицами, такими как $^{12}_{6}C$ или $^{14}_{7}N$. Например, эйнштейний $^{248}_{99}Es$ был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами $^{14}_{7}N$:

$$^{238}_{92}U + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{248}_{99}Es + 4{}^{1}_{0}n$$

В главе 1 (§ 1.6) приведены уравнения искусственных ядерных превращений, с помощью которых были получены элементы 114, 116 и 118.

Применение радиоактивных изотопов. Радиоактивные изотопы имеют многочисленные и разнообразные применения, основанные, с одной стороны, на возможности обнаружения радиоактивного излучения, с другой — на воздействии радиоактивного излучения на разные вещества.

Например, радиоактивные изотопы широко используются при контроле утечек жидких веществ из накопительных баков и трубопроводов в производстве напитков; из подземных водопроводов при строительстве инженерных сооружений; из теплообменников на электростанциях; из магистральных коллекторов (служба контроля сточных вод); из нефтепроводов (нефтедобывающая промышленность) и т. д. Во всех подобных практиках в контролируемую жидкость добавляют короткоживущий изотоп. Резкое увеличение радиоактивности вне системы (аппарата, трубопровода и т. д.) указывает место утечки жидкости.

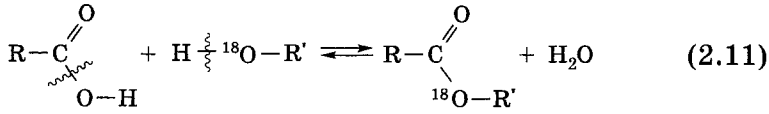
Изотопы широко используют также в медицине и научных исследованиях. Ионизирующее излучение способно разрушать живые ткани. Ткани злокачественных опухолей более чувствительны к облучению, чем здоровые. Это позволяет лечить раковые заболевания путем γ-облучения (радиационная терапия); радиоактивный источник — обычно изотоп кобальта-60.

Излучение направляют на пораженную опухолью область тела больного, сеанс облучения длится обычно несколько минут и повторяется многократно в течение нескольких недель. Во время сеанса все остальные части тела больного должны быть тщательно защищены непроницаемым для излучения материалом, чтобы предотвратить разрушение здоровых тканей.

Используя метод меченых атомов, можно проследить «маршрут» элемента в организме. Так, с целью исследования функций щитовидной железы пациенту вводят препарат радиоактивного иода-131 и следят за накоплением иода в щитовидной железе. Период полураспада иода-131 всего 8 суток, поэтому радиоактивность быстро уменьшается и иод-131 неопасен для организма.

«Меченые» соединения широко используют в исследованиях механизмов химических реакций. В качестве примера можно указать установление механизма реакции этерификации — реакции

образования сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом в присутствии сильной (обычно серной) кислоты. В опытах со спиртом, меченным изотопом ^{18}O, было доказано, что молекулы сложного эфира получают свой кислород от меченой молекулы спирта, а не от воды, где не было метки ^{18}O. Поэтому механизм реакции этерификации следующий (на схеме показано. какие связи разрываются):



(2.11)

Другой пример исследований с применением радиоактивных меток — фотосинтез, один из важнейших процессов в биосфере. При фотосинтезе под действием света, поглощаемого пигментом зеленых растений хлорофиллом, из оксида углерода(IV) и воды образуются глюкоза $C_6H_{12}O_6$ и кислород. Согласно полному уравнению фотосинтеза

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

можно было бы ожидать, что кислород, по крайней мере частично, поступает в глюкозу из CO_2, поскольку в шести молекулах воды просто не хватает кислорода для образования шести молекул O_2. В одних исследованиях была использована вода $H_2{}^{18}O$ (меченная по кислороду), в других — меченый углекислый газ $C^{18}O_2$; было показано, что в первом случае образуется $^{18}O_2$, во втором — $^{16}O_2$. Следовательно, при фотосинтезе весь кислород дает окисление воды. Кислород из CO_2 может частично попасть в состав молекулы глюкозы, частично — в состав вновь образующихся молекул воды. Запишем уравнение реакции, протекающей в присутствии воды $H_2{}^{18}O$:

$$6C^{16}O_2 + 12H_2{}^{18}O \rightarrow C_6H_{12}{}^{16}O_6 + 6{}^{18}O_2 + 6H_2{}^{16}O$$

Радиоактивные изотопы, часто используемые в медицине, в химических и биологических исследованиях, приведены в таблице 2.2.

Особенно интересно применение радиоактивного углерода $^{14}_{6}C$ для определения *возраста образцов органического происхождения (геохронология). Радиоуглеродный метод датирования* был разработан американским физикохимиком У. Ф. Либби (Нобелевская премия по химии, 1960 г.). Либби использовал известный факт образования радиоизотопа углерода $^{14}_{6}C$ (в форме оксида углерода(IV)) в верхних слоях земной атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами, генерируемыми в космических лучах:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p \qquad (2.12)$$

Таблица 2.2

Характеристики радиоактивных изотопов, используемых в медицине и биологии[a]

Уравнение распада	$\tau_{1/2}$	Энергия, МэВ
$^{3}_{1}T \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}\beta$	12,26 лет	0,019
$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta$	5730 лет	0,156
$^{32}_{15}P \rightarrow {}^{32}_{16}S + {}^{0}_{-1}\beta$	14,2 сут	1,71
$^{33}_{15}P \rightarrow {}^{33}_{16}S + {}^{0}_{-1}\beta$	25,3 сут	0,249
$^{35}_{16}S \rightarrow {}^{35}_{17}Cl + {}^{0}_{-1}\beta$	8,72 сут	0,167
$^{59}_{26}Fe \rightarrow {}^{59}_{27}Co + {}^{0}_{-1}\beta + \gamma$	44,5 сут	1,565
$^{60}_{27}Co \rightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^{0}_{-1}\beta + \gamma$	5,27 лет	2,824
$^{75}_{34}Se \rightarrow {}^{75}_{35}Br + {}^{0}_{-1}\beta + \gamma$	118,5 сут	0,864
$^{131}_{53}I \rightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}\beta + \gamma$	8,04 сут	0,971

[a] Из справочника *Дж. Эмсли.* Элементы. — М.: Мир, 1993.

Радиоизотоп углерода $^{14}_{6}C$, в свою очередь, распадается, испуская β-частицы и снова превращаясь в азот:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta \qquad (2.13)$$

Радиоуглерод, присутствующий в атмосфере в форме оксида углерода(IV) (углекислого газа), поглощается всеми растениями при фотосинтезе, попадает с растительной пищей и водой, в которой также содержится растворенный углекислый газ, в организмы животных (и человека).

Установлено, что в живых тканях уровень радиоактивности постоянный, так как уменьшение содержания изотопа $^{14}_{6}C$ компенсируется поступлением этого радионуклида извне. Живые ткани испускают 15,3 β-частиц в минуту в пересчете на 1 г углерода $^{14}_{6}C$, содержащегося в ткани.

Когда организм погибает, поглощение им $^{14}_{6}C$ прекращается, а накопившийся изотоп $^{14}_{6}C$ распадается по реакции (2.13) с периодом полураспада 5730 лет. Измеряя содержание радиоактивного углерода в исследуемом образце (точнее, измеряется число β-распадов в единицу времени), можно определить возраст образца — время, прошедшее с тех пор, когда содержащийся в нем углерод образовался в атмосфере.

§ 2.5. Периодический закон

Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и разработка им Периодической системы элементов — вершина развития химии в XIX в. Обширные знания о свойствах 63 элементов, известных к тому времени, были приведены в стройный порядок.

Попытки классифицировать химические элементы предпринимались и до Менделеева. Но его предшественники, замечая сходство свойств определенных элементов и даже объединяя элементы в группы, не обнаружили причины закономерности изменения свойств.

Менделеев считал главной характеристикой элемента его атомный вес. В 1869 г. он впервые сформулировал периодический закон.

! Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

Мы не будем здесь останавливаться на периодическом законе в трактовке Менделеева, которая обсуждается в § 1.5.

Несмотря на огромную значимость открытия Менделеева, периодический закон был лишь гениальным обобщением эмпирических фактов. Физический смысл этого закона долго оставался непонятным. Причина заключалась в том, что в XIX в. научные представления о сложном строении атома отсутствовали.

На базе современных представлений о строении ядра и о распределении электронов в атомах можно по-новому определять *периодический закон* и использовать Периодическую систему элементов.

! Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового номера элемента).

Периодическая система и электронные конфигурации атомов. При рассмотрения электронных конфигураций атомов наглядно прослеживается периодичность изменения свойств элементов.

В ряду элементов, располагающихся в порядке увеличения порядкового номера, число электронов на внешнем уровне периодически повторяется. Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера объясняется периодическим изменением числа электронов на их внешних энергетических уровнях. По числу возможных энергетических уровней элементы разделены на *семь периодов*. В первом периоде — элементы, у которых электронная оболочка представлена одним уровнем, во втором — два уровня, в третьем — три, в четвертом — четыре и т. д.

В каждом новом периоде начинается заполняться новый энергетический уровень.

Каждый период Периодической системы начинается с элемента группы щелочных металлов, на внешнем уровне атома любого щелочного металла имеется всего один электрон. В конце периодов стоят элементы, объединенные в группу благородных газов, атомы которых на внешнем уровне имеют 2 (первый период) или 8 электронов (все последующие периоды).

Далее видно, что внешние электронные оболочки определенных элементов: (Li, Na, K, Rb, Cs); (Be, Mg, Ca, Sr, Ba); (F, Cl, Br, I); (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и т. д. имеют сходство. В Периодической системе каждая из этих групп элементов занимает положение главной подгруппы определенной группы: в I группе Li, Na, K, Rb, Cs; в VII — F, Cl, Br, I и т. д. *Именно вследствие сходства строения электронных оболочек атомов эти элементы похожи по своим физическим и химическим свойствам.*

Всего *главных подгрупп* восемь, что определяется максимальным числом электронов на внешнем энергетическом уровне, которых может быть также не более восьми. Число переходных элементов (элементов *побочных подгрупп*) связано с максимальным числом электронов на *d*-подуровне, которое равно 10; в каждом из больших периодов 10 переходных элементов.

Одна из побочных подгрупп содержит сразу три переходных элемента, близких по химическим свойствам (так называемые *триады* Fe–Co–Ni, Ru–Rh–Pd, Os–Ir–Pt). Поэтому в Периодической системе побочных подгрупп, как и главных, восемь.

По аналогии с переходными элементами число лантанидов и актинидов, вынесенных в виде самостоятельных рядов внизу Периодической системы, равно максимальному числу электронов на *f*-подуровне, т. е. 14.

Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным заполнением электронами соответствующих энергетических уровней.

Периодический закон и свойства элементов. Периодичность изменения свойств атомов элементов можно проиллюстрировать, если сравнить разные характеристики:

1) радиус атома и атомный объем;
2) потенциал ионизации;
3) сродство к электрону;
4) электроотрицательность атомов;
5) степень окисления;
6) физические свойства соединений (плотность, температура плавления и кипения).

О некоторых из этих характеристик вы уже получили представление из школьных курсов физики и химии, другие мы определим ниже (обсуждение понятий электроотрицательности и степени окисления см. в главе 3).

Немецкий химик Л. Мейер (1830–1895) пытался анализировать зависимость атомных объемов элементов от атомной массы, но не сделал окончательного вывода о периодичности изменения свойств элементов. Периодичность изменения свойств (характеристик) атомов элементов легко обнаружить, обратившись к графику зависимости атомного объема от атомного номера (рис. 2.5).

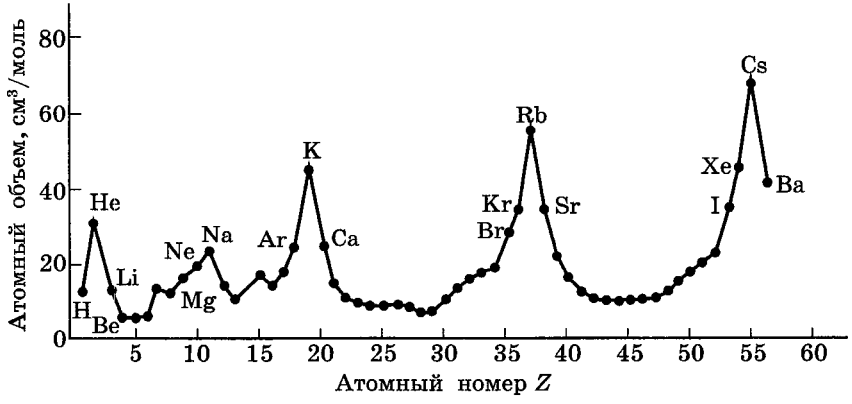


Рис. 2.5. Изменение атомного объема элементов в зависимости от атомного номера

Атомные радиусы элементов тоже изменяются периодически (рис. 2.6): уменьшаются в периоде слева направо и увеличиваются в группе сверху вниз.

Отчетливая периодичность обнаружена и в случае таких важных характеристик атомов, как *потенциалы (энергии) ионизации* и *электроотрицательность*.

Потенциал ионизации I — энергия, необходимая для отрыва от атома самого слабосвязанного электрона:

$$X \rightarrow X^+ + e^-$$

График, представленный на рисунке 2.7, ясно показывает, что энергия (потенциал) ионизации имеет минимальное значение для щелочных металлов, а затем вдоль периода слева направо возрастает и достигает максимума у благородных газов; в группе сверху вниз энергия ионизации уменьшается.

Наконец, последний график (рис. 2.8) наглядно показывает, что вдоль периода слева направо электроотрицательность элементов возрастает и максимальна у галогенов; при переходе к благородным газам электроотрицательность уменьшается до нуля. В каждой группе электроотрицательность уменьшается сверху вниз.

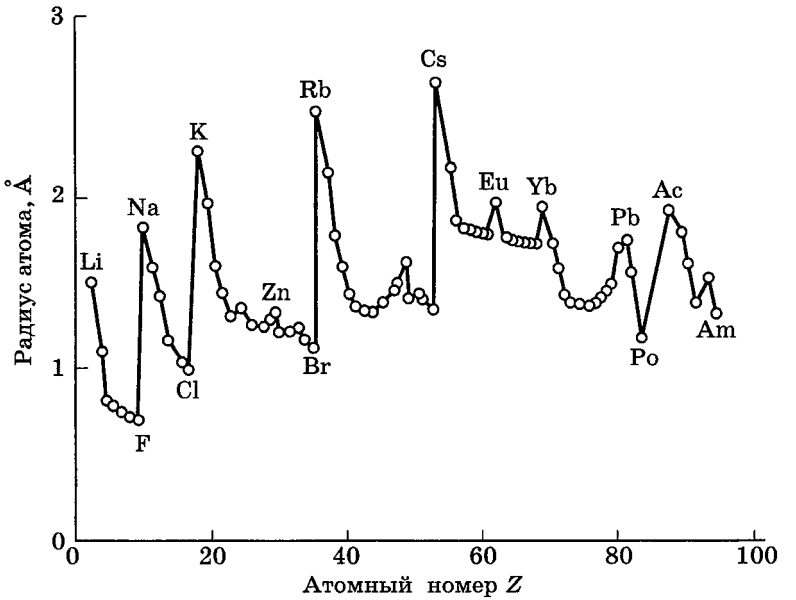


Рис. 2.6. Периодическое изменение атомного радиуса элементов в зависимости от атомного номера

Следует отметить, что периодичность также обнаруживается в изменении физических и химических свойств соединений элементов. Проследим это для разных классов соединений (оксиды, гидроксиды и др.) в разделах, посвященных этим соединениям.

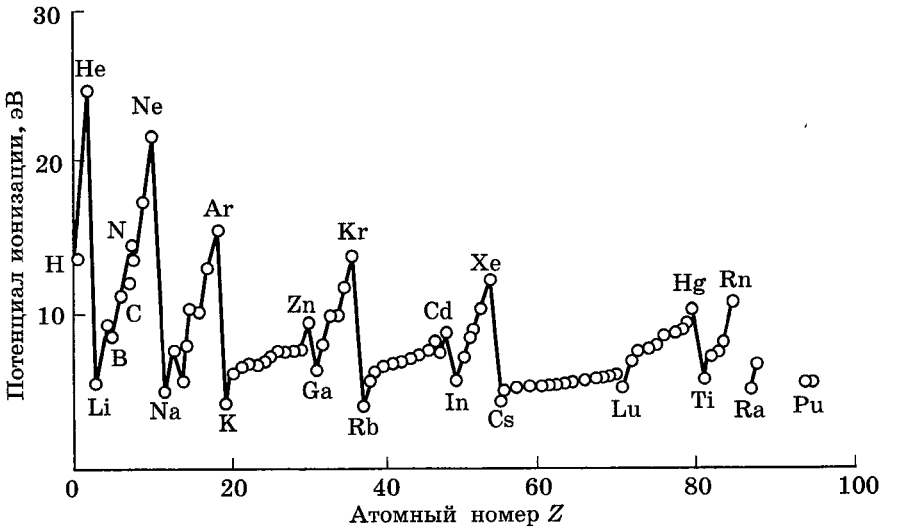


Рис. 2.7. Периодическое изменение потенциалов (энергии) ионизации элементов в зависимости от атомного номера

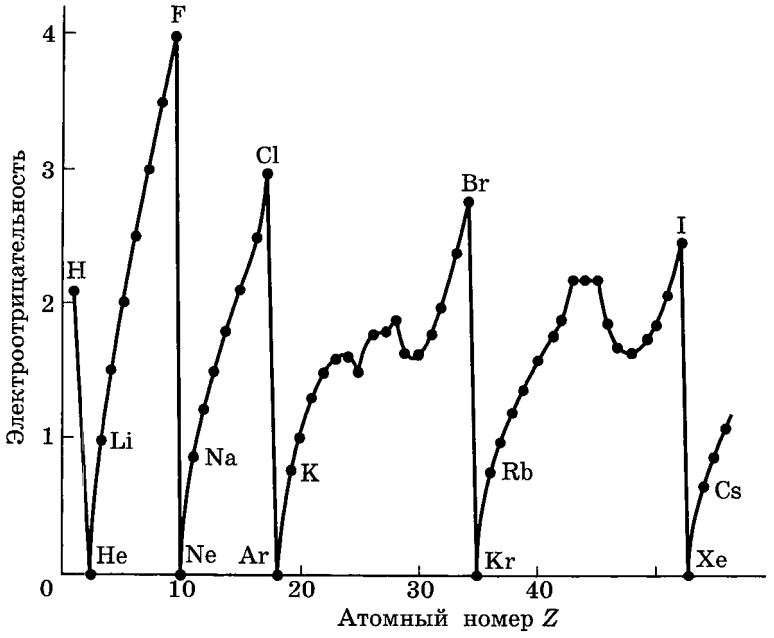


Рис. 2.8. Периодическое изменение электроотрицательности с увеличением порядкового номера элементов

Задачи с решениями

Задача 9. Напишите электронные конфигурации атомов следующих элементов в основном состоянии: N, Si, Fe, Kr, Te, W.

Решение. Энергия атомных орбиталей увеличивается в следующем порядке:

$$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d$$

На каждой s-оболочке (одна орбиталь) может находиться не более двух электронов, на p-оболочке (три орбитали) — не более шести, на d-оболочке (пять орбиталей) — не более 10 и на f-оболочке (семь орбиталей) — не более 14.

В основном состоянии атома электроны занимают орбитали с наименьшей энергией (см. приведенный выше ряд). Число электронов в атоме равно заряду ядра (атом в целом нейтрален), т. е. порядковому номеру элемента. Например, в атоме азота семь электронов, два из которых находятся на $1s$-орбитали, еще два — на $2s$-орбитали и оставшиеся три электрона — на $2p$-орбиталях. Электронная конфигурация атома азота:

$$_7\mathrm{N}\colon 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$$

Электронные конфигурации остальных элементов:

$_{14}$Si: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

$_{26}$Fe: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

$_{36}$Kr: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$

$_{52}$Te: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^4$

$_{74}$W: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$

Задача 10. Какой инертный газ и ионы каких элементов имеют одинаковую электронную конфигурацию с частицей, образующейся в результате удаления из атома кальция всех валентных электронов?

Решение. Запишем электронную оболочку атома кальция: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$. При удалении двух валентных электронов образуется ион Ca^{2+} с конфигурацией $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Такую же электронную конфигурацию имеют атом Ar и ионы S^{2-}, Cl^-, K^+, Sc^{3+} и другие.

Задача 11. Могут ли электроны иона Al^{3+} находиться на следующих орбиталях: а) $2p$; б) $1p$; в) $3d$?

Решение. Электронная конфигурация атома алюминия: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$. Ион Al^{3+} образуется при удалении трех валентных электронов из атома алюминия и имеет электронную конфигурацию $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

а) На $2p$-орбитали электроны уже находятся.

б) В соответствии с ограничениями, накладываемыми на квантовое число l ($l = 0, 1, \ldots, n - 1$), при $n = 1$ возможно только значение $l = 0$, следовательно, $1p$-орбиталь не существует.

в) На $3d$-орбитали электроны могут находиться, если ион в возбужденном состоянии.

Задача 12. Напишите электронную конфигурацию атома неона в первом возбужденном состоянии.

Решение. Электронная конфигурация атома неона в основном состоянии: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Первое возбужденное состояние получается при переходе одного электрона с высшей занятой орбитали ($2p$) на низшую свободную орбиталь ($3s$). Электронная конфигурация атома неона в первом возбужденном состоянии: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$.

Задача 13. Каков состав ядер изотопов ^{12}C и ^{13}C, ^{14}N и ^{15}N?

Решение. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, у всех изотопов данного элемента число протонов одинаковое. Число нейронов находят как разность массового числа (указывают при символе химического элемента слева вверху) и числа протонов.

Состав указанных ядер:

^{12}C: 6p + 6n;

^{13}C: 6p + 7n;

^{14}N: 7p + 7n;

^{15}N: 7p + 8n.

Задачи для самостоятельного решения

56. Напишите электронные конфигурации следующих элементов: F, P, Mn, Xe, I, Bi.

57. Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы B, S, As, Cr?

58. Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства? Приведите не менее трех примеров.

59. Как изменяются неметаллические свойства элементов в периодах Периодической системы? Приведите конкретные примеры соединений элементов, подтверждающие эти свойства.

60. В атоме какого элемента — лития или цезия — связь валентного электрона с ядром сильнее? Объясните почему.

61. Почему в рядах лантанидов и актинидов по 14 элементов?

62. Какие общие свойства имеют элементы Mn и Cl, находящиеся в одной группе Периодической системы?

63. Каков состав ядер изотопов ^{16}O и ^{17}O, ^{3}He и ^{4}He?

64. Изотоп ^{210}Po, излучающий α-частицы, используется в смеси с бериллием в нейтронных источниках. Через какое время интенсивность таких источников уменьшится в 32 раза? Период полураспада ^{210}Po 138 сут.

65. Период полураспада изотопа ^{137}Cs 29,7 лет. 1 г этого изотопа прореагировал со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада цезия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

66. Сколько электронов и протонов входит в состав следующих частиц: а) NO_2^-; б) PH_3?

67. Напишите электронную конфигурацию атомов фтора и магния в их первом возбужденном состоянии.

68. Назовите два элемента, в атомах которых число пар (спаренных) электронов равно числу неспаренных электронов.

69. Электронная конфигурация атома неона совпадает с электронными конфигурациями ионов нескольких элементов. Назовите четыре таких иона. Ответ мотивируйте.

70. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы элементов с конфигурацией внешних электронов $3s^2\,3p^6$.

71. Объясните, почему на первом энергетическом уровне атома не может быть более двух электронов, на втором уровне — более восьми, на третьем — более 18 и т. д. Выведите общую формулу, описывающую максимальное число электронов N с главным квантовым числом n.

72. Атом элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^5$. Укажите номер периода, номер группы в Периодической системе и максимальную степень окисления.

73. Природный хлор содержит два изотопа ^{35}Cl и ^{37}Cl. Относительная атомная масса хлора 35,45. Определите мольную долю каждого изотопа хлора.

74. Изотоп бериллия ^{9}Be, поглощая одну α-частицу и испуская нейтрон, превращается в изотоп другого элемента. Какой элемент образуется? Напишите уравнение ядерной реакции.

75. Атомы урана ^{238}U испускают α-частицы. Получающиеся атомы другого элемента испускают β-частицы, при этом образуются атомы нового элемента, испускающие β-частицы. Определите, изотоп какого элемента образуется в результате этих трех последовательных превращений.

76. Первой искусственной ядерной реакцией была реакция изотопа ^{14}N с α-частицами, получаемыми при распаде ^{210}Po. В результате ядерной реакции азот превратился в изотоп кислорода ^{17}O. Напишите уравнения происходящих ядерных превращений.

77. Могут ли электроны иона K^+ находиться на следующих орбиталях: а) 3*p*; б) 2*f*; в) 4*s*? Ответ мотивируйте.

78. Химический элемент состоит из двух изотопов. Ядро первого изотопа содержит 10 протонов и 10 нейтронов. В ядре второго изотопа на 2 нейтрона больше, чем в ядре первого. На 9 атомов более легкого изотопа приходится один атом более тяжелого изотопа. Вычислите среднюю атомную массу элемента.

79. 1000 г вещества содержат 0,3227 г электронов. Определите формулу вещества. Масса электрона равна 1/1823 а. е. м.

80. Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:

$$^{1}H + {}^{1}H \rightarrow {}^{2}H + \beta^{+} + \nu$$

$$^{2}H + {}^{1}H \rightarrow {}^{3}He + \gamma$$

$$^{3}He + {}^{3}He \rightarrow {}^{4}He + 2{}^{1}H$$

где β^+ обозначает позитрон (антиэлектрон), ν — нейтрино, γ — гамма-излучение.

1) Напишите суммарное уравнение процесса «горения» водорода на Солнце.

2) Рассчитайте, какая масса (в а. е. м.) теряется при образовании одного ядра атома гелия в этом процессе.

3) Используя формулу Эйнштейна $E = mc^2$, найдите, сколько энергии выделяется в данном процессе ядерного синтеза из 1 г водорода.

4) Во сколько раз эта энергия больше, чем энергия, выделяющаяся при сгорании 1 г водорода в атмосфере кислорода? При расчетах используйте следующие данные: $m(^1H) = 1{,}00727$, $m(\beta^+) = 0{,}0005486$, $m(^4He) = 4{,}00273$ (масса в а. е. м.); теплота образования жидкой воды 286 кДж/моль.

81. В межзвездном пространстве при определенных условиях может происходить рекомбинация протонов и электронов, в результате которой образуются сильно возбужденные атомы водорода, имеющие гигантские размеры (вплоть до нескольких миллиметров). Для описания атома водорода удобно использовать теорию Бора, в которой предполагается, что электрон движется со скоростью v вокруг ядра с зарядом $+1$ (в единицах заряда электрона) по окружности радиуса r. Скорость электрона v и радиус орбиты r связаны законом Ньютона, согласно которому сила притяжения электрона к ядру равна центробежной силе:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{r^2}$$

где m — масса электрона, и соотношением Бора, утверждающим, что момент импульса электрона может принимать только дискретные значения:

$$mvr = n\hbar$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, n — главное квантовое число.

1) Найдите зависимость радиуса орбиты электрона от главного квантового числа.

2) При каком значении n радиус орбиты электрона превысит 0,1 мм, если радиус первой орбиты (называемый боровским радиусом) 0,0529 нм? С помощью каких методов можно обнаружить такие атомы водорода?

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 3.1. Образование сложных частиц. Природа химической связи

В обычных условиях очень немногие химические элементы (только благородные газы) находятся в состоянии одноатомного газа. Атомы других элементов в индивидуальном виде не существуют, так как могут взаимодействовать между собой или с атомами других элементов с образованием более сложных частиц. В этой связи заслуживают особого внимания такие частицы, как молекулы, молекулярные ионы и свободные радикалы[1]. Причина возникновения этих частиц — образование химической связи между атомами под действием *электростатических сил*, т. е. химическая связь обусловлена взаимодействием электрических зарядов; носители зарядов — электроны и ядра атомов.

Главную роль в химической связи играют электроны на внешней оболочке атомов, связанные с ядром не очень прочно; эти электроны называются *валентными*. Именно поэтому конфигурация валентной электронной оболочки атомов — главный фактор, определяющий условия образования и природу химической связи.

Согласно теории химической связи внешние оболочки из двух (гелий He) или восьми электронов (у благородных газов) самые устойчивые, поэтому благородные газы в обычных условиях не вступают в реакции с другими элементами. Атомы, имеющие на внешней оболочке менее восьми (у водорода менее двух) электронов, стремятся приобрести электронную конфигурацию благородного газа (водород стремится либо вообще отдать свой единственный электрон, либо приобрести еще один электрон до электронной оболочки гелия He).

! При образовании молекулы атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) электронную оболочку.

[1] Иногда отдельно выделяют также комплексные частицы, или просто *комплексы*.

Образование устойчивой электронной конфигурации может происходить несколькими путями. Различают несколько типов химической связи: *ионная*, *ковалентная*, *металлическая*, *водородная* и *ван-дер-ваальсовы взаимодействия*. Отнесение химической связи в конкретной частице к определенному типу не всегда простая задача и при решении приходится учитывать совокупность химических и физических свойств. Любая химическая связь образуется только тогда, когда сближение двух (или большего числа) атомов приводит к понижению полной энергии системы (суммы кинетической и потенциальной энергий). Проиллюстрируем это утверждение на примере образования простой молекулы, состоящей из двух атомов.

Определяющие факторы — *межъядерное расстояние* r и *энергия взаимодействия* атомов E. На рисунке 3.1 показано изменение энергии в системе из двух постепенно сближающихся атомов.

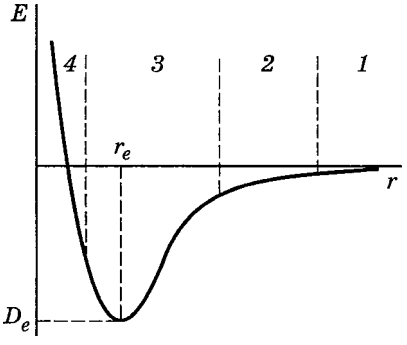


Рис. 3.1. Энергия взаимодействия двух атомов в зависимости от межъядерного расстояния

При больших расстояниях между атомами энергия взаимодействия близка к нулю (область *1*). При сближении атомов между ними возникает слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие (область *2*). Когда межъядерное расстояние становится сравнимым с размерами электронных оболочек атомов (область *3*), между атомами появляется два конкурирующих вида взаимодействия: во-первых, притяжение между ядрами одного и электронами другого атома; во-вторых, отталкивание между одноименно заряженными ядрами и электронами обоих атомов. Сначала превалирует притяжение, и энергия продолжает уменьшаться вплоть до образования стабильной молекулы при $r = r_e$. Минимум на кривой, глубина которого равна D_e, показывает тот выигрыш в энергии, которым сопровождается объединение изолированных атомов в молекулу. При дальнейшем сближении атомов (область *4*) начинают превалировать силы отталкивания, резко возрастающие на малых расстояниях. Итак, молекулы A_2 можно количественно охарактеризовать равновесным межъядерным расстоянием r_e и энергией связи (энергией диссоциации) D_e (рис. 3.1). Для молекул типа AB, состоящих из раз-

ных атомов, необходимо знать полярность связи, которая характеризуется электрическим *дипольным моментом* (см. ниже).

Решение вопроса о природе химической связи стало возможным только на основе квантовой механики, начальные сведения из которой рассмотрены в главе 2. Прежде чем рассмотреть особенности химических связей разных типов, конспективно определим каждую из упомянутых выше частиц.

Молекула — устойчивая *электронейтральная система*, состоящая из взаимодействующих электронов и нескольких ядер, способная к самостоятельному существованию. Устойчивость молекулы означает прежде всего то, что для ее разделения на атомы требуется затрата энергии.

Молекула — это мельчайшая частица вещества, на которые его можно разделить без потери химической индивидуальности, т. е. вещество сохраняет способность к определенным химическим превращениям. Например, водяной пар, воду или лёд можно разделить на отдельные молекулы воды, каждая из которых представляет собой объединенные в единую прочную систему атом кислорода и два атома водорода. Атом кислорода образует две химические связи — по одной с каждым из атомов водорода.

В отличие от молекул **молекулярные ионы** несут электрический заряд; они не могут существовать как вещество, так как между ними действуют силы электростатического отталкивания. Например, химики часто говорят об ионе аммония NH_4^+, но вещества аммония не существует. Электростатическое отталкивание может быть компенсировано лишь присутствием эквивалентного числа отрицательно заряженных ионов, скажем ионов Cl^-. Ионы NH_4^+ с ионами Cl^- образуют вещество хлорид аммония.

В соединениях с ковалентными связями каждый атом образует определенное число связей. Число связей, образованных атомом, называют **валентностью**. Если в состав многоатомной частицы входит атом, образующий меньшее число химических связей, чем это соответствует валентности, говорят, что частица обладает свободной валентностью. Такие частицы называют **свободными радикалами**. При встрече двух свободных радикалов за счет их свободных валентностей между ними возникает новая химическая связь, и пара свободных радикалов превращается в молекулу. В силу этой тенденции к попарному объединению свободные радикалы, как правило, не существуют в виде стабильного вещества. Например, хорошо изучен свободный радикал $OH^\bullet$ (гидроксил-радикал, точкой обозначено наличие свободной валентности), но вещества гидроксила нет. В органической химии под радикалом подразумевают фрагмент молекулы, который может быть носителем определенных свойств. Например, радикал OH придает молекуле свойства спирта или в сочетании с группой C=O — свойства карбоновой кислоты (фрагмент –COOH, несущий кислотные функции, называется *карбоксилом*).

Если же этот фрагмент тем или иным путем удается отделить от молекулы, он становится свободным радикалом.

Некоторые молекулы или молекулярные ионы могут объединяться в более сложные частицы, сохраняя в основном свое строение и способность выделяться в неизменном виде при определенных условиях. Например, аммиак реагирует с ионами серебра, давая частицы $Ag(NH_3)_2^+$. В определенных условиях эти частицы распадаются на исходный ион Ag^+ и молекулы аммиака. В химии такие сложные частицы называются *комплексами*. Комплексы играют исключительно важную роль в биологических системах. Например, важная особенность биологических катализаторов (ферментов) заключается в способности образовывать комплексы с субстратами — молекулами, которые в живых организмах превращаются в те или иные продукты при действии ферментов. Субстрат можно выделить из комплекса с ферментом.

§ 3.2. Ковалентная связь

Существуют два принципиально различных механизма образования ковалентной связи — *обменный* и *донорно-акцепторный*.

Обменный механизм образования ковалентной связи. Пусть имеются два атома водорода H′ и H″ (рис. 3.2). При сближении этих атомов силы электростатического взаимодействия — притяжение электрона атома H′ к ядру атома H″ и электрона атома H″ к ядру атома H′ — возрастают и атомы начнут притягиваться друг к другу. Одновременно возрастают и силы отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и между электронами этих атомов. Это приведет к тому, что атомы смогут сблизиться до определенного расстояния, когда силы притяжения уравновесят силы отталкивания. Расчет расстояния между этими атомами (*длины* ковалентной *связи*) показывает, что электронные оболочки атомов, участвующих в образовании связи, в той или иной мере перекрываются. В результате

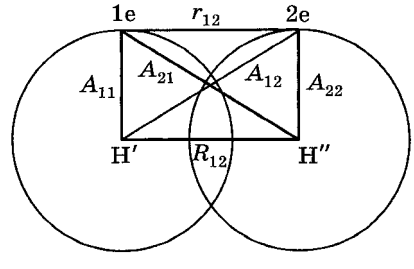


Рис. 3.2. Взаимодействие двух атомов водорода H′ и H″. Каждый электрон притягивается ядром собственного атома (силы A_{11} и A_{22}) и ядром соседнего атома (силы A_{12} и A_{21}). Кроме того, существует отталкивание между двумя электронами (r_{12}) и двумя ядрами (R_{12})

этого электрон, находившийся ранее в поле притяжения только одного ядра, оказывается также в поле притяжения другого ядра. Таким образом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам.

В области перекрывания электронных оболочек возникает повышенная электронная плотность, что уменьшает отталкивание между ядрами, — образуется *ковалентная связь*.

Связь, осуществляемая посредством образования электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, называется ковалентной.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Так, образование молекулы HCl из атомов водорода и хлора происходит также посредством общей пары электронов, однако эта пара в большей мере сдвинута к атому хлора, поскольку электроотрицательность хлора гораздо больше, чем у водорода (см. ниже).

Ковалентную связь, образованную одинаковыми атомами, называют **неполярной**, а образованную разными атомами — **полярной**.

Полярность связи количественно оценивают **дипольным моментом** μ — произведением длины диполя l (расстояние между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$) на абсолютную величину заряда: $\mu = lq$. Дипольный момент — векторная величина; вектор направлен по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. В двухатомной молекуле (например, HCl) дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы. Напротив, в молекуле диоксида углерода(IV), состоящей из трех атомов, каждая из связей полярная, но молекула в целом неполярная ($\mu = 0$), так как молекула O=C=O линейная и дипольные моменты связей C=O компенсируют друг друга (рис. 3.3).

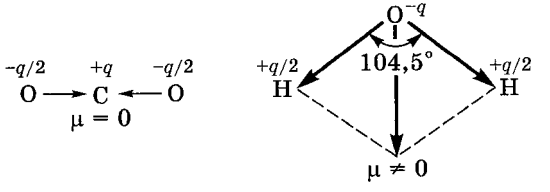


Рис. 3.3. Дипольные моменты молекул CO_2 и H_2O

Наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что молекула H_2O нелинейная, т. е. связи O–H расположены под углом, отличным от 180° (рис. 3.3).

Дипольные моменты некоторых молекул приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Дипольные моменты молекул μ, Кл · м

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$
HF	6,4	NH_3	4,9	H_2O	6,1
HCl	3,5	PH_3	1,8	SO_2	5,4
HBr	2,6	CO	0,4	C_6H_5Cl	5,5
HI	1,3	CO_2	0	CCl_4	0

Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между чисто ионной (§ 3.5) и ковалентной неполярной. Для оценки полярности связи наряду с дипольным моментом часто используют также другую характеристику, называемую электроотрицательностью (ЭО).

Электроотрицательность (ЭО) характеризует способность атома притягивать валентные электроны других атомов. Для ЭО предложены несколько шкал, признание получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом[1] (табл. 3.2.).

По шкале Полинга ЭО фтора условно принята равной 4,0 (фтор — самый электроотрицательный элемент, на втором месте — кислород, на третьем — хлор). В центре шкалы Полинга находятся водород и типичные неметаллы, ЭО ≥ 2. Большинство металлов имеют ЭО < 2. Отметим, что ЭО — безразмерная величина.

Таблица 3.2

Электроотрицательность элементов по Полингу

Li 1,0	Be 1,6	B 2,0		H 2,1		C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6				Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5		Fe 1,8	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,5	Br 3,0
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4		Ru 2,2	Sn 2,0	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,7

Нетрудно обнаружить, что в общих чертах шкала ЭО напоминает Периодическую систему элементов. Шкала ЭО позволяет оценить степень ионности (полярность) связи (табл. 3.3). Чем больше разность ЭО двух элементов, тем больше степень ионности соответствующей связи; при разности ЭО 1,7 связь между этими

[1] *Л. Полинг.* Общая химия. — М.: Мир, 1974, с. 168.

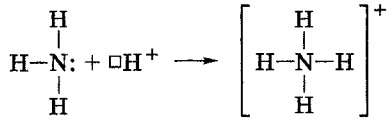
Таблица 3.3

Взаимосвязь между разностью ЭО и степенью ионности связи

Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0
0,5	6
1,0	22
1,5	44
2,0	63
2,5	79
3,0	89

элементами на 50% ионная. Поэтому связи с разностью ЭО более 1,7 могут считаться ионными, при меньшей разности ЭО — ковалентными.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. По этому механизму ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары **донора** (поставщика электронов) в общее пользование донора и другого атома — **акцептора**, предоставляющего для этой пары свободную орбиталь. Донорно-акцепторный механизм можно проиллюстрировать на примере образования иона аммония (точками обозначены электроны внешнего уровня атома азота, пустым квадратиком — свободная 1*s*-орбиталь иона водорода):

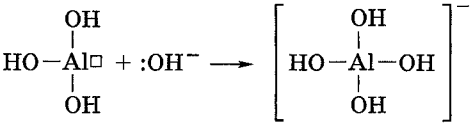


В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что все связи H–N, образованные по различным механизмам, равноценны. Это обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали 2*s*- и 2*p*-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали (здесь осуществляется sp^3-*гибридизация*; см. ниже).

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим числом электронов, но с немногими неспаренными электронами. Из элементов 2-го периода Периодической системы наряду с азотом такая возможность имеется у кислорода (две неподеленные пары) и у фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не существует в свободном состоянии, так как из мо-

лекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+. Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в уравнениях реакций используют символ H^+.

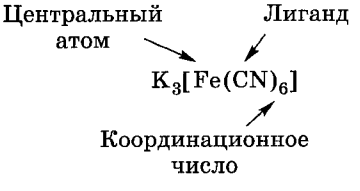
Донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину амфотерности гидроксида алюминия. В молекуле $Al(OH)_3$ вокруг атома алюминия шесть электронов, т. е. здесь у алюминия незавершенная электронная оболочка, в которой не хватает двух электронов до оболочки благородного газа Ar. Когда к гидроксиду алюминия прибавляют раствор щелочи, содержащей гидроксид-ионы, каждый из которых несет отрицательный заряд и имеет три неподеленные пары электронов, ионы OH^- атакуют атом алюминия и образуют ион $[Al(OH)_4]^-$ с полностью завершенной восьмиэлектронной оболочкой вокруг атома алюминия:



Аналогично происходит образование связей во многих других молекулах, которые часто относят к большому классу *комплексных соединений*.

Комплексные соединения. Заметим, что общепризнанного определения понятия «комплексное соединение» нет. Это обусловлено разнообразием комплексных соединений и их свойств. Тем не менее часто можно встретить следующее определение.

Комплексные соединения — сложные вещества, в которых можно выделить **центральный атом** (комплексообразователь) и связанные с ним молекулы и ионы — **лиганды**. Центральный атом и лиганды образуют **внутреннюю координационную сферу** (т. е. это и есть *комплекс*), которая при записи формулы комплексного соединения заключают в квадратные скобки. Число лигандов во внутренней сфере называют **координационным числом**. Молекулы и ионы, окружающие комплекс, образуют **внешнюю сферу**. Проиллюстрируем сказанное выше на примере комплексной соли гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (это соединение давно известно под названием *красная кровяная соль*):



Центральными атомами могут быть переходные металлы или некоторые неметаллы (P, Si). Типичные лиганды: OH^-, H_2O, NH_3, CN^-, CO. Лиганды связаны с центральным атомом *донорно-акцепторной*

связью. В водном растворе комплексные соединения могут диссоциировать с образованием комплексных ионов (катионов и анионов):

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-,$$
$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-,$$
$$Na[Ag(CN)_2] \rightleftarrows Na^+ + [Ag(CN)_2]^-,$$
$$K[Al(OH)_4] \rightleftarrows K^+ + [Al(OH)_4]^-,$$
$$K[Cr(OH)_4] \rightleftarrows K^+ + [Cr(OH)_4]^-.$$

§ 3.3. Валентность элементов в ковалентных соединениях

Понятие *валентности* появилось еще в 60-х годах XIX века. Важная роль этого понятия в химии будет вам понятна, если напомнить, что валентность лежит в основе теории строения химических соединений.

В большинстве учебников (как отечественных, так и зарубежных)[1] *валентность* определяют как способность атома образовывать различное число химических связей.

Впрочем, в некоторых учебниках сразу же после введения в «химический обиход» определения валентности отмечается, что это понятие устарело. Так, в уже упомянутой книге М. Фримантла утверждается, что «это понятие считается сильно устаревшим...». Та же мысль проводится в словаре Годмена (с. 133): «понятие валентность устаревшее, оно заменено теперь понятиями *электровалентность* и *ковалентность*». Так ли это в действительности?

Необходимо со всей определенностью сказать, что *это не так*. Устарело *не понятие* «валентность», *устарел слишком общий подход* (можно даже сказать, слишком «вольный подход»!) при *количественной оценке* этого свойства атома элемента в случае любого типа химической связи по правилам, строго справедливым только для ковалентной связи (эти правила мы подробно обсудим далее).

В рамках электронной теории ковалентной связи (часто ее называют *спиновой теорией валентности*) *валентность определяется числом неспаренных электронов атома в основном или возбужденном состоянии*, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов. В таком случае понятно, что *валентность* всегда *выражается небольшими целыми числами. Мерой валентности* можно также считать *число химических связей*, образуемых атомом данного элемента с другими атомами.

---

[1] См., например, *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 частях, ч. 1. — М.: Мир, 1991, с. 83; *Годмен А.* Иллюстрированный химический словарь. Пер. с англ. — М.: Мир, 1989, с. 133.

Таблица 3.4

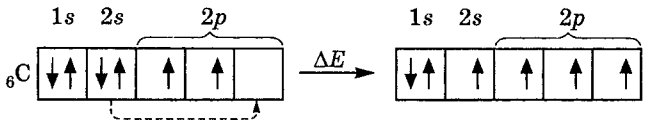
Валентность и электронные конфигурации атомов

Элемент	Электронная конфигурация				Валентность	Соединения с водородом
	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*		
$_1$H	↑				1	H_2
$_2$He	↑↓				0	—
$_3$Li	↑↓	↑			1	LiH
$_4$Be	↑↓	↑↓			0 (2)	BeH_2
$_5$B	↑↓	↑↓	↑		1 (3)	BH_3(B_2H_6)
$_6$C	↑↓	↑↓	↑ ↑		2 (4)	CH_4
$_7$N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑		3	NH_3
$_8$O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑		2	H_2O
$_9$F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		1	HF
$_{10}$Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		0	—
$_{11}$Na	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1	NaH

Поскольку электроны внутренних оболочек атома не участвуют в образовании химических связей, максимальная валентность элементов одной и той же группы Периодической системы обычно не может быть выше номера группы. Например, максимальная валентность атома углерода 4, серы — 6, хлора — 7.

Рассмотрим электронные конфигурации атомов первых 11 элементов Периодической системы (табл. 3.4). В двух правых колонках таблицы указано число неспаренных внешних электронов и приведены формулы водородных соединений. Валентность равна числу неспаренных электронов. Водород, литий, фтор и натрий одновалентны, кислород двухвалентен, азот трехвалентен. Атомы благородных газов гелия и неона не образуют молекул, так как все их электроны спарены, — валентность этих элементов равна нулю. Противоречие мы наблюдаем лишь для атомов Be, B, C, для которых возможны и другие валентности (указанные в скобках). Но *это кажущееся противоречие* объясняется тем, что некоторые атомы при образовании химической связи изменяют свою электронную конфигурацию.

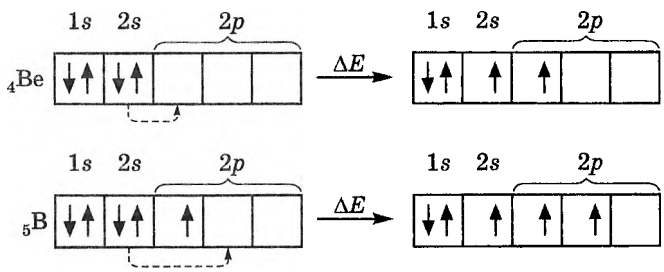
Рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода, который имеет два неспаренных электрона и два спаренных электрона в состоянии $2s$. При затрате некоторого количества энергии извне эту пару электронов $2s^2$ можно разъединить («распарить») путем перевода одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$; эти «распаренные» электроны также валентные:



Таким образом, в этом состоянии атом углерода может образовывать соединения, где он четырехвалентен.

Процесс распаривания электронов требует определенной затраты энергии (ΔE), и, казалось бы, он невыгоден. Но для учета энергетических соотношений нужно рассмотреть баланс образования связей. Вернемся к атому углерода. При переходе одного $2s$-электрона в состояние $2p$ получается состояние, в котором углерод может образовать уже не две, а четыре связи. *При образовании химической связи выделяется энергия*, поэтому появление двух новых валентностей с образованием еще двух связей приводит к выделению дополнительной энергии, которая превосходит энергию ΔE, затраченную на распаривание $2s$-электронов.

Опыты доказали, что *энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей*. Этим и объясняются истинные валентности Be, B и многих других элементов в образуемых ими химических соединениях:



Чтобы получить, например, трехвалентный литий, двухвалентный неон или четырехвалентный кислород, необходима очень большая затрата энергии ΔE, связанная с переходами $2p \rightarrow 3s$ (кислород), $1s \rightarrow 2p$ (литий), $2p \rightarrow 3s$ (неон), а это уже переходы с одного уровня на другой. Для таких случаев затрата энергии настолько велика, что не компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Поэтому и не существует соединений кислорода, лития или неона с переменной валентностью.

Эти положения подтверждаются успехами химии благородных («инертных») газов. Долге время считали, что эти газы не способны образовывать никаких химических соединений (отсюда и их название). Однако в 1962 г. химикам удалось получить несколько соединений «инертных» газов, например XeF_2, XeF_4, XeO_3 (глава 18). Проявление благородными газами валентности объясняется тем, что спаренные электроны полностью заполненных подуровней могут распариваться в пределах уровня.

В заключение еще раз особо подчеркнем, что для определения валентности элемента в данном соединении необходимо учитывать тип каждой химической связи в этом соединении. Так, электростатическая теория *ионной* химической связи привела к понятию валентности, близкому к рассмотренному выше, а также к понятию *степени окисления* (§ 3.5 и глава 8) как заряда, который приобрел бы атом, если бы все электронные пары его химических связей полностью сместились к более электроотрицательным атомам. Развитие представлений о донорно-акцепторных связях, водородной связи, обнаружение новых классов химических соединений (с мостиковыми связями, металлоорганических с сэндвич-структурой, кластеров и т. д.), а также исследования кристаллических структур (§ 4.4) — все это показало те ограничения, которые возникают при формальном перенесении правил определения валентности в ковалентных соединениях на соединения с другим типом химических связей. Например, в комплексных (*координационных*) соединениях способность центрального атома образовывать химические связи характеризуется не привычной ковалентной валентностью, а так называемым *координационным числом* (§ 3.2). Было найдено, что координационные числа атомов могут превышать их возможную валентность в ковалентных соединениях. Так, в карбониле $Fe(CO)_5$ атом железа связан с пятью лигандами.

§ 3.4. Пространственное строение молекул

Представления о природе ковалентной связи с учетом типа орбиталей, участвующих в образовании связи, позволяют делать выводы о геометрической форме молекулы.

Если химическая связь образуется с помощью *s*-электронов, как, например, в молекуле H_2, в силу сферической формы *s*-орбиталей не существует никакого преимущественного направления связи в пространстве. В случае *p*-орбиталей электронная плотность распределена в пространстве неравномерно, поэтому появляется *определенное направление в пространстве, вдоль которого наиболее вероятно образование ковалентной связи.*

Рассмотрим примеры, которые позволяют понять общие закономерности образования химических связей. Молекула воды H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, которые занимают две *p*-орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атом водо-

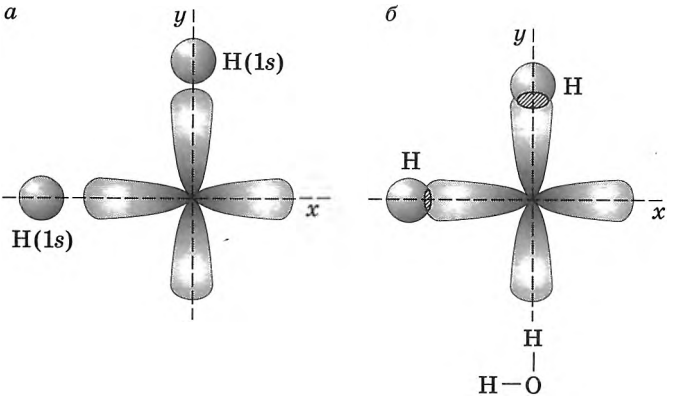


Рис. 3.4. Образование связей в молекуле воды (*валентный угол*).
а — геометрия *p*-орбиталей кислорода и *s*-орбиталей двух водородов;
б — неправильная геометрия молекулы воды (модель без учета взаимного отталкивания атомов)

рода имеет единственный (неспаренный) 1*s*-электрон. Отсюда можно было бы ожидать, что угол в молекуле H_2O между связями O–H прямой или близкий к нему (рис. 3.4).

Рассмотрим молекулу аммиака. У атома азота три неспаренных электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому и три связи N–H в молекуле NH_3 хотелось бы расположить также под прямыми углами друг к другу (рис. 3.5).

Тогда в молекулах H_2S, OF_2, Cl_2O, PH_3, PCl_3 и т. д. валентные углы также должны бы быть прямыми.

Однако в *реальных молекулах* валентные углы (между связями) *не прямые* (!) (см. табл. 3.5).

Отклонение валентных углов от 90° в этих молекулах хорошо объясняется взаимным отталкиванием несвязанных друг с другом атомов, которое не учитывалось в рассмотренных молекулярных моделях. Так, в молекуле H_2S взаимное отталкивание атомов водо-

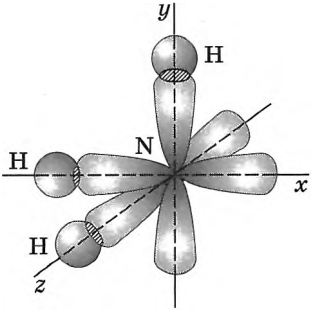


Рис. 3.5. Образование связей в молекуле аммиака

Таблица 3.5

Экспериментальные значения валентных углов в некоторых соединениях

Молекула	Валентный угол	Экспериментальные значения валентного угла, °
H_2O	H–O–H	105
H_2S	H–S–H	92
H_2Se	H–Se–H	91
NH_3	H–N–H	107
PH_3	H–P–H	94
AsH_3	H–As–H	92
PF_3	F–P–F	104
PBr_3	Br–P–Br	100
PI_3	I–P–I	98

рода, по-видимому, слабее, чем в молекуле H_2O (поскольку радиус атома серы больше радиуса атома кислорода) и валентный угол H–S–H ближе к 90°, чем угол H–O–H.

Гибридизация орбиталей. Рассмотрим образование молекулы метана CH_4. Атом углерода в *возбужденном* состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами: один *s*-электрон и три *p*-электрона — $1s^2 2s^1 2p^3$.

Как и для молекул H_2O или NH_3, можно было бы предполагать в CH_4 образование трех связей C–H, направленных под прямыми углами друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой произвольно, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию.

Однако *экспериментальные данные показали, что в молекуле метана* CH_4 *все четыре связи* C–H *одинаковые и направлены к вершинам тетраэдра* (*угол между ними* 109,5°).

Объяснение этого факта впервые было дано американским химиком Л. Полингом. Энергии 2*s*- и 2*p*-электронов близки по величине, и эти электроны взаимодействуют с электронами другого атома, давая четыре новых равноценных гибридных электронных облака. Этот процесс назвали **гибридизацией.**

Итак, четыре совершенно одинаковые sp^3-гибридные орбитали атома углерода под углом 109,5° друг к другу направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 3.6). Видно, что гибридная орбиталь сильно вытянута. Это обусловливает более *сильное перекрывание* гибридных орбиталей с орбиталями других

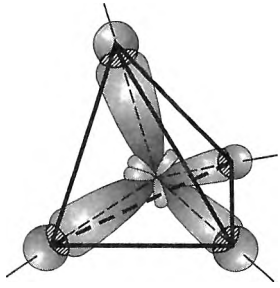


Рис. 3.6. sp^3-Гибридные орбитали в молекуле метана

атомов по сравнению с перекрыванием «обычных» *s*- и *p*-орбиталей и приводит к образованию более прочных связей.

Гибридизация характерна не только для соединений углерода. *Гибридизация орбиталей происходит всегда, когда в образовании связей участвуют электроны, находящиеся на атомных орбиталях разных типов.*

Рассмотрим примеры гибридизации *s*- и *p*-орбиталей. Гибридизация одной *s*- и одной *p*-орбитали (*sp-гибридизация*) происходит при образовании молекул галогенидов элементов II группы Периодической системы (Be, Mg, Zn и т. д.). На внешнем слое атомов этих элементов в основном состоянии два спаренных *s*-электрона. В результате возбуждения один из электронов *s*-орбитали переходит на близкую по энергии *p*-орбиталь и появляются два неспаренных электрона, один из которых занимает *s*-, а другой *p*-орбиталь. При возникновении химической связи эти две различные орбитали превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (*sp-гибридизация*), направленные под углом 180° друг к другу, т. е. эти две связи имеют противоположное направление (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Взаимное расположение орбиталей при *sp*-гибридизации

Экспериментальное определение строения молекул BeX_2, ZnX_2, HgX_2 и т. д. (X — галоген) показало, что эти молекулы действительно линейны.

Остановимся подробнее на строении молекулы ацетилена C_2H_2. Оба атома углерода в ацетилене находятся в *sp*-гибридном состоянии, образуя две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу. Как и у связей C–C, в случае связей C–H возникает общее двухэлектронное облако σ-*связи*. σ-*Связь* возникает при обобществлении электронных облаков двух атомов, если облака перекрываются по линии, соединяющей атомы.

Но в молекуле ацетилена каждый из атомов углерода имеет еще по два *p*-электрона, которые в образовании σ-связей не принимают участия. При линейном углеродном «скелете» ацетилена *p*-электронные облака каждого атома углерода направлены перпендикулярно прямой, проходящей через центр атомов С. При этом происходит также взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ-связи. В итоге в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые *π-связями* (рис. 3.8).

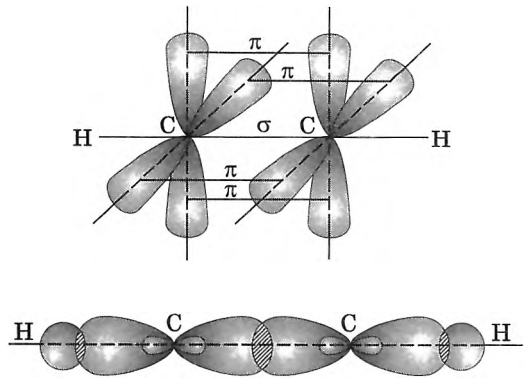


Рис. 3.8. Образование молекулы ацетилена

В общем случае *π-связью* можно назвать ковалентную связь, образованную при взаимодействии атомных орбиталей вне линии, соединяющей атомы.

Мы разобрали образование *кратных связей* между атомами углерода в молекуле ацетилена, т. е. случай образования тройной связи, которая состоит из одной σ- и двух π-связей. *σ-Связи более прочные, чем π-связи*, что объясняет более высокую реакционную способность непредельных углеводородов по сравнению с предельными.

Другой тип гибридизации *s*- и *p*-орбиталей осуществляется в соединениях бора, алюминия или углерода (этилен, бензол). Возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона — один *s*- и два *p*-электрона. В соединениях бора гибридизации подвергается одна *s*- и две *p*-орбитали (*sp^2-гибридизация*), при этом образуются три одинаковые *sp^2*-гибридные орбитали под углами 120° друг к другу (рис. 3.9).

Действительно, эксперименты показали, что такие молекулы, как BF_3, $AlCl_3$, а также этилен и бензол (см. § 23.1), имеют плоское строение, и три связи, например, B–F в молекуле BF_3 расположены под углами 120° друг к другу.

Образование *sp^2*-гибридных орбиталей как раз и объясняет пространственное строение непредельных углеводородов с двойными связями. Схема строения молекулы этилена изображена на рис. 3.10.

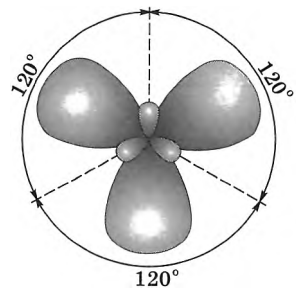


Рис. 3.9. Взаимное расположение орбиталей при sp^2-гибридизации

sp^2-Гибридные облака s-электронов каждого атома углерода в этилене участвуют в образовании σ-связи. Кроме того, между атомами углерода образуется π-связь в результате взаимодействия p-орбиталей. Таким образом, *двойные углерод-углеродные связи состоят из одной σ- и одной π-связи*.

Мы рассмотрели простые типы гибридизации. Гибридизация может происходить более сложно, например с участием d-электронов (этот тип гибридизации мы рассматривать не будем).

Кроме того, полезно отметить, что форма (пространственное строение) многих молекул хорошо описывается как с привлечением модели гибридизации орбиталей, так и на базе более простых представлений (это было продемонстрировано на примере молекул H_2O, NH_3 и др.). Например, образование молекулы аммиака легко интерпретировать и с позиций sp^3-гибридизации. При образовании связей N–H происходит гибридизация одной s- и трех p-орбиталей атома азота. Три sp^3-гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей N–H, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Угол между связями N–H, равный 107°, немного отличен от характерного для sp^3-гибридизации угла в 109,5° (см. табл. 3.5).

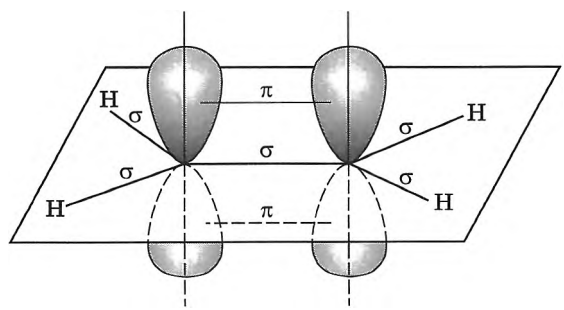


Рис. 3.10. Образование связей в молекуле этилена

§ 3.5. Ионная связь

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений можно объяснить электростатическим взаимодействием *ионов*. **Ионная связь** обусловлена электростатическим притяжением между ионами, образованными путем полного смещения электронной пары к одному из атомов.

Такая связь образуется при большей разности электроотрицательностей атомов (более 1,7 по шкале Полинга, см. § 3.2). Ионная связь — предельный случай полярной ковалентной связи.

Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Электрические заряды ионов обусловливают их притяжение и отталкивание и в целом определяют стехиометрический состав соединения. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, в отличие от ковалентной ионная связь характеризуется *ненаправленностью*.

Понятно, что взаимодействие двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. В силу этого у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной связи ионная связь характеризуется также *ненасыщаемостью*.

Структура и прочность ионных соединений. Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость такой системы достигается только при координации определенного числа противоположно заряженных ионов; это число называется *координационным*. Поэтому в «чисто» ионных соединениях координационное число зависит не только от электронной конфигурации элементов, но и от размеров ионов. Так, при отношении ионных радиусов 0,41–0,73 имеет место октаэдрическая координация ионов, 0,73–1,37 — кубическая координация и т. д. Например, при взаимодействии ионов Na^+ (r_{Na^+} = 0,098 нм) и Cl^- (r_{Cl^-} = 0,181 нм), r_{Na^+}/r_{Cl^-} = 0,54, возникает октаэдрическая координация, которая реализуется в кубической решетке кристаллического хлорида натрия (рис. 3.11).

Таким образом, кристалл поваренной соли NaCl — это одна огромная молекула, состоящая из множества ионов $(Na^+Cl^-)_n$. Поэтому при обычных условиях для ионных соединений типа NaCl или CsBr понятие простых двухатомных молекул теряет смысл. Молекулы NaCl все же существуют, но лишь в газовой фазе при очень высоких температурах (температура плавления NaCl 800 °С, температура ки-

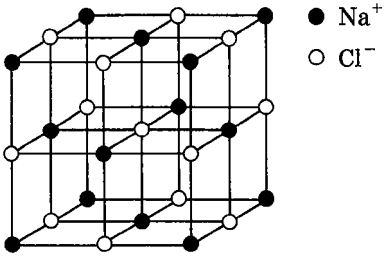


Рис. 3.11. Кубическая решетка кристаллического хлорида натрия

пения 1450 °С) и низких давлениях, когда вероятность столкновения между молекулами мала.

Однако энергия разрыва ионной связи не определяется только энергией притяжения ионов, так как не существует молекул, которые, находясь в основном состоянии, распадались бы в газовой фазе на ионы. Это следует из того, что работа, затрачиваемая на ионизацию атома металла, не компенсируется энергией, выделяющейся при присоединении электрона к атому галогена. Так, минимальная энергия ионизации атома цезия (3,89 эВ) больше максимальной энергии сродства к электрону атома хлора (3,83 эВ)[1]. Таким образом, даже в такой «предельно ионной» молекуле, как хлорид цезия, связь фактически не на 100% ионная.

Теорию ионной связи, основанную на электростатической модели, можно проверить путем расчета *энергии кристаллической решетки*. Энергия решетки представляет собой работу, которую необходимо затратить на ее разрушение с образованием ионов в газовой фазе. В основе подобного расчета лежит представление о силах притяжения и отталкивания. Силы притяжения имеют кулоновскую природу, а силы отталкивания невозможно понять на основе только электростатических представлений. Кроме классического взаимодействия одноименно заряженных частиц необходимо учитывать квантовую составляющую сил отталкивания, которая зависит от корреляции спинов. Много раньше, чем была понята природа сил отталкивания, М. Борн (1918) предложил для описания потенциала $E_{отт}$ формулу

$$E_{отт} = \frac{B}{r^n}, \qquad (3.1)$$

где B — константа, которую можно рассчитать для равновесного расстояния r_e из экспериментальных данных по сжимаемости кристаллов; n — показатель степени, обычно $n \approx 9$.

[1] **Энергия ионизации** —это энергия, необходимая для удаления одного электрона из атома. **Энергия сродства к электрону** — это энергия, выделяющаяся в результате присоединения электрона к атому. Энергия сродства к электрону эквивалентна энергии ионизации соответствующего отрицательного иона; 1 эВ = 96,48 кДж/моль.

Для однозарядных ионов математическое выражение потенциальной энергии получают суммированием энергии притяжения и энергии отталкивания:

$$E = E_{пр} + E_{отт} = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (3.2)$$

В табл. 3.6 приведены данные, характеризующие применимость электростатической модели. Экспериментальные значения энергии кристаллической решетки получены при изучении равновесий в газовой фазе.

Таблица 3.6

Теоретические (расчетные) и экспериментальные значения энергий кристаллической решетки галогенидов щелочных металлов (кДж/моль)

Соединение	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	Соединение	$E_{теор}$	$E_{эксп}$
NaCl	750	759	NaI	664	695
NaBr	714	732	KI	619	630
KBr	654	670	RbI	598	611
RbBr	633	632	CsI	565	592

Из изложенного выше следует, что у атомов одних элементов преимущественно проявляется тенденция к потере электронов с превращением в положительно заряженные ионы (**катионы**), атомы других элементов, напротив, стремятся приобрести электроны, превращаясь в отрицательно заряженные ионы (**анионы**).

Способность атомов образовывать простые ионы обусловлена электронной конфигурацией, а также величинами их *электроотрицательностей*, *энергий ионизации* и *сродства к электрону* (см. § 2.6). Понятно, что легче всего *катионы* образуют атомы элементов с малыми энергиями (потенциалами) ионизации — щелочные и щелочноземельные металлы.

Простые *анионы* (состоящие из одного атома) легче всего образуют *p*-элементы VII группы Периодической системы вследствие их высокого сродства к электрону. Присоединение одного электрона к атомам кислорода, серы, углерода и некоторых других элементов сопровождается выделением энергии. Образования свободных многозарядных простых анионов, для чего надо присоединить электроны, не происходит.

Поэтому соединения, состоящие из простых (одноатомных) ионов, немногочисленны. Они легко образуются при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами.

Степень окисления. Как уже подчеркивалось выше (см. § 3.3), способность атома образовывать ионную связь характеризуют *степенью окисления* элемента.

Степень окисления — условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионную природу.

Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе полностью одну электронную пару, приобретает заряд –1. Неполярная ковалентная связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления.

При использовании степеней окисления полезно придерживаться следующих правил:

1) для любой частицы сумма степеней окисления атомов равна электрическому заряду этой частицы (следовательно, в простом веществе степень окисления элемента равна нулю);
2) фтор в соединениях всегда имеет степень окисления –1;
3) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна –2 (кроме OF_2, H_2O_2 и др.);
4) степень окисления водорода равна +1 в соединениях с неметаллами и –1 в соединениях с металлами (KH, CaH_2).

Максимальная положительная степень окисления элемента обычно совпадает с номером его группы в Периодической системе. Отрицательная степень окисления элемента, максимальная по абсолютной величине, равна разности: номер группы минус 8.

Исключение составляют фтор, кислород, железо: их высшая степень окисления меньше, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе Периодической системы.

Понятие степени окисления введено в предположении о полном смещении пар электронов к одному из атомов. Поэтому следует помнить, что в полярных соединениях степень окисления означает число электронов, лишь *смещенных* от данного атома к атому, связанному с ним.

Совсем формальным понятие степени окисления становится, когда оно используется при рассмотрении ковалентного соединения.

Различие между понятием степени окисления и валентности в ковалентных соединениях можно наглядно проиллюстрировать на хлорпроизводных метана: валентность углерода в этих соединениях равна четырем, а степень окисления разная (считая, что у водорода степень окисления +1 и у хлора –1):

$$\overset{-4}{CH_4},\ \overset{-2}{CH_3Cl},\ \overset{0}{CH_2Cl_2},\ \overset{+2}{CHCl_3},\ \overset{+4}{CCl_4}$$

Таким образом, *степень окисления — условное (формальное) понятие* и чаще всего не совпадает с валентностью атома. Однако это понятие полезно при описании окислительно-восстановительных реакций.

§ 3.6. Металлическая связь

Металлы обладают рядом общих свойств, отличающих их от других веществ. К таким свойствам относятся в первую очередь высокая тепло- и электропроводность и металлический блеск (способность отражать свет). В металлах реализуется особый тип связи — *металлическая связь*.

Металлическая связь — связь между положительными ионами металла, осуществляемая посредством притяжения электронов, свободно перемещающихся в кристаллической решетке металла.

В соответствии с положением в Периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны и могут легко отрываться, в результате чего в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны («электронный газ»). Поэтому в кристаллической решетке металлов существует большая свобода перемещения электронов, что можно описать моделью, когда одни атомы постоянно теряют свои электроны, а образующиеся ионы принимают эти электроны из «электронного газа». Как следствие, в металле всегда присутствует то или иное количество положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. *В случае металлов невозможно говорить о направленности связей, так как валентные электроны равномерно распределены в кристалле.* Именно этим и объясняется, например, пластичность металлов, т. е. возможность смещения ионов и атомов в любом направлении без нарушения связей.

Металлическая связь отличается от ковалентной также по прочности: ее энергия в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи.

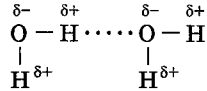
Энергия связи — энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих 1 моль вещества. Энергии ковалентных и ионных связей обычно велики — порядка 100–800 кДж/моль.

§ 3.7. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь

Водородная связь. Само название связи этого типа подчеркивает, что в ее образовании принимает участие атом водорода. *Водородные связи* могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода связан с электроотрицательным атомом, который смещает на себя электронное облако, создавая тем самым на водороде положительный заряд $\delta+$.

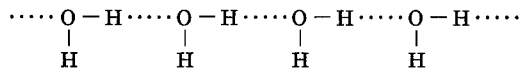
Водородная связь — связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатическую, частично донорно-акцепторную природу.

В качестве примера рассмотрим образование водородной связи между двумя молекулами воды. В H_2O связи O–H имеют заметный полярный характер с частичным отрицательным зарядом δ– на кислороде. Атом водорода, наоборот, приобретает небольшой положительный заряд δ+ и может взаимодействовать с неподеленными парами электронов атома кислорода соседней молекулы воды:



Водородную связь обычно схематично изображают точками.

Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным — даже в парáх воды присутствуют димеры и тримеры состава $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ и т. д. В растворах же могут возникать длинные цепи ассоциатов $(H_2O)_n$:



О сравнительной способности атомов различных элементов образовывать водородные связи можно судить по температурам кипения или плавления их водородных соединений. Например, на рисунке 3.12 показаны температуры кипения водородных соединений элементов IV, V, VI и VII групп Периодической системы.

Ожидаемый ход изменения температур кипения водородных соединений, согласно молекулярным массам соединений, наблюдается только для элементов IV группы Периодической системы (CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4); в трех других рассмотренных группах обнаруживаются аномально высокие температуры кипения для NH_3, HF и H_2O, что объясняется образованием водородных связей между молекулами этих веществ.

Казалось бы, наиболее прочные водородные связи должен образовывать HF (фтор — самый электроотрицательный элемент), однако у воды более высокая температура кипения (рис. 3.12). Объясняется это тем, что молекула воды может образовать две водородные связи, тогда как молекула фтороводорода — только одну.

Таким образом, водородные связи могут образоваться, если есть полярная связь X–H и свободная пара электронов атома элемента 2-го периода Периодической системы. Например, молекулы органических соединений, содержащие заместители –OH, –COOH, $–CONH_2$, $–NH_2$ и другие группы, часто ассоциированы вследствие

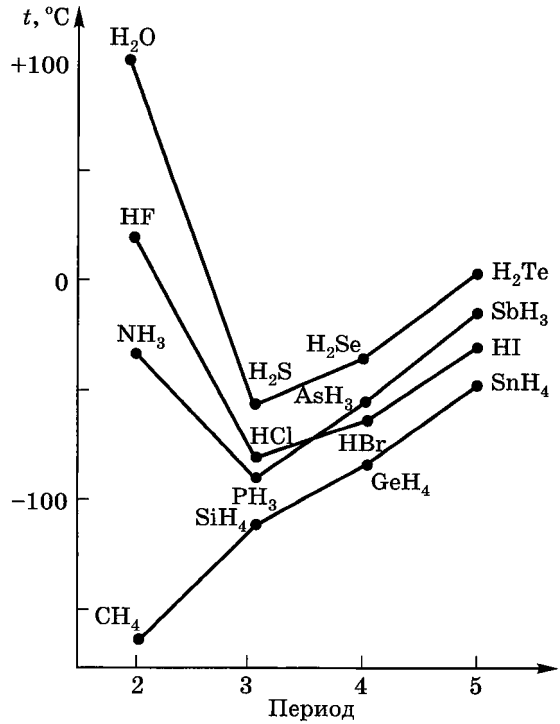
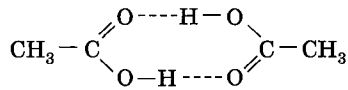


Рис. 3.12. Температуры кипения водородных соединений зависят от прочности водородных связей

образования водородных связей; это типично для спиртов и органических кислот. Например, для уксусной кислоты водородные связи могут привести к объединению молекул в пáры с образованием циклической димерной структуры, и молекулярная масса уксусной кислоты, измеренная по плотности пара, оказывается удвоенной (120 вместо 60).



Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы, если в ней имеются группы с донорной и акцепторной способностью. Так, именно внутримолекулярные водородные связи между полипептидными цепями играют определяющую роль в строении белковых молекул. Один из известных примеров — образование внутримолекулярных водородных связей в молекуле дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК): молекула ДНК свернута в виде

двойной спирали, и две нити этой двойной спирали удерживают друг друга водородными связями (см. § 31.3).

Можно привести еще один пример — образование внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2-нитрофенола.

Энергии водородных связей по порядку величины обычно составляют 20–40 кДж/моль.

Ван-дер-ваальсовы связи. Вещества могут существовать в различных агрегатных состояниях в зависимости от внешних условий (температуры и давления; см. § 3.7). При температурах вблизи абсолютного нуля (0 К) все вещества находятся в твердом состоянии. Температура вещества, как известно, связана с кинетической энергией молекул (молекулы движутся с разными скоростями), при понижении температуры кинетическая энергия молекул уменьшается, увеличивается время движения молекулы без столкновения с другими молекулами (длина свободного пробега). Можно даже утверждать, что при низких температурах оказывается возможным «согласованное» движение электронов, подобно тому, как показано на рисунке 3.13.

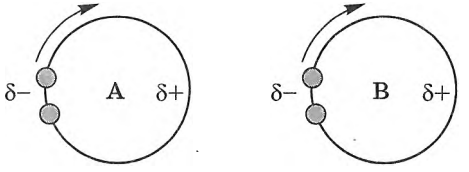


Рис. 3.13. Возникновение наведенных дипольных моментов, приводящих к слабому взаимодействию

При согласованном движении электронов в молекуле могут появляться наведенные диполи, и между ними возникают так называемые индукционные силы притяжения.

Взаимодействие посредством наведенных дипольных моментов и называют **ван-дер-ваальсовой связью** (или межмолекулярным взаимодействием). Энергия такой связи намного (в сотни раз) меньше энергии ковалентных, ионных или металлических связей.

Более того, в настоящее время принято распространять термин «ван-дер-ваальсовы» на все слабые межмолекулярные взаимодействия, которые включают взаимодействия трех типов: постоянный диполь–постоянный диполь, постоянный диполь–индуцированный диполь и мгновенный диполь–индуцированный диполь. При этом водородную связь, которая, во-первых, намного сильнее и, во-вторых, бывает не только межмолекулярной, к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям не относят.

Задачи с решениями

Задача 14. Сколько электронов и протонов содержат следующие молекулы и ионы: а) AlH_4^-; б) NF_3?

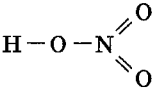
Решение. а) Число протонов в атоме элемента равно порядковому номеру элемента, поэтому атом алюминия содержит 13 протонов, атом водорода — один протон. Всего в ионе AlH_4^- содержится 17 протонов. Заряд иона равен −1, поэтому число электронов на единицу превышает число протонов и равно 18.

б) Атом азота содержит 7 протонов, атом фтора — 9 протонов. Всего в молекуле NF_3 содержится $7 + 3 \times 9 = 34$ протона. Заряд молекулы равен 0, поэтому число электронов равно числу протонов.

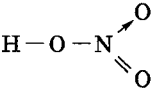
Ответ. а) 17 протонов, 18 электронов; б) 34 протона, 34 электрона.

Задача 15. Каковы валентность и степень окисления азота: а) в азотной кислоте; б) в хлориде аммония?

Решение. а) Структурную формулу азотной кислоты иногда изображают с пятивалентным азотом следующим образом:



В действительности пятивалентный азот не существует, поскольку для этого атом азота должен иметь пять неспаренных электронов. Распаривание 2*s*-электронов азота требует очень большой затраты энергии и практически не происходит. Атом азота в азотной кислоте имеет валентность IV. Три ковалентные связи N–O образованы с участием неспаренных электронов, и одна — посредством неподеленной пары электронов азота. Структурную формулу азотной кислоты можно записать так:



Стрелочкой обозначена донорно-акцепторная связь.

Степень окисления водорода +1, кислорода −2, сумма степеней окисления атомов в молекуле 0, поэтому на долю азота приходится условный заряд +5.

б) Валентность азота в ионе NH_4^+ IV. Три ковалентные связи N–H образованы с участием неспаренных электронов азота и одна — посредством неподеленной электронной пары.

Степень окисления водорода +1, сумма степеней окисления атомов в ионе равна заряду иона (−1), поэтому на долю атома азота приходится условный заряд −3.

Ответ. а) Валентность IV, степень окисления +5. б) Валентность IV, степень окисления −3.

Задача 16. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: 1) K_2MnO_4; 2) $Ba(ClO_3)_2$; 3) OF_2; 4) $Ca(NO_2)_2$; 5) H_2SiF_6; 6) H_2O_2; 7) $Cr_2(SO_4)_3$.

Решение. Используем следующие правила определения степеней окисления:

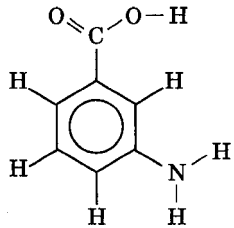
1) в молекуле сумма степеней окисления атомов всегда равна 0;
2) в соединениях с неметаллами степень окисления H +1;
3) степень окисления O −2; исключения — соединения с фтором и пероксиды;
4) степень окисления F −1;
5) степень окисления металла равна заряду иона металла.

Используя эти правила, находим:

1) K_2MnO_4: K^{+1}, Mn^{+6}, O^{-2}; 2) $Ba(ClO_3)_2$: Ba^{+2}, Cl^{+5}, O^{-2}; 3) OF_2 : F^{-1}, O^{+2}; 4) $Ca(NO_2)_2$: Ca^{+2}, N^{+3}, O^{-2}; 5) H_2SiF_6: H^{+1}, Si^{+4}, F^{-1}; 6) H_2O_2: H^{+1}, O^{-1}; 7) $Cr_2(SO_4)_3$: Cr^{+3}, S^{+6}, O^{-2}.

Задача 17. Напишите структурную формулу 3-аминобензойной кислоты. Укажите характер химических связей, валентность и степень окисления элементов.

Решение. В молекуле 3-аминобензойной кислоты все связи полярные ковалентные, кроме связей C–C в бензольном кольце, которые неполярные ковалентные:



Валентности элементов: C(IV), O(II), H(I), N(III). Степени окисления: H^{+1}, O^{-2}, N^{-3}, но степени окисления разных атомов углерода неодинаковые. Атомы C в бензольном кольце при связях C–H имеют степень окисления −1 (так как углерод — более электроотрицательный элемент, чем водород), у атома C при связи C–N степень окисления +1 (азот более электроотрицателен, чем углерод), C в связи C–C — степень окисления 0 (связь между одинаковыми атомами). Наконец, C в группе COOH связан тремя связями с более электроотрицательными атомами O и имеет степень окисления +3.

Задача 18. Опишите пространственную структуру следующих молекул: BF_3, $ZnCl_2$, NH_3.

Решение. Фторид бора BF_3. Пространственная структура этой молекулы определяется тем, что при образовании связей B–F происходит гибридизация одной *s*- и двух *p*-орбиталей атома B (sp^2-гибридизация), при этом образуются три одинаковые sp^2-гибридные орбитали под углами 120° друг к другу. Таким образом, BF_3 — плоская молекула с углами между связями 120°.

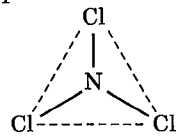
Хлорид цинка $ZnCl_2$. При образовании молекул типа ZnX_2, BeX_2 (X — галоген или водород) происходит *sp*-гибридизация орбиталей центрального атома и возникают противоположно направленные химические связи под углом 180° друг к другу — это линейные молекулы.

Аммиак NH_3. При образовании связей N–H происходит гибридизация одной *s*- и трех *p*-орбиталей атома азота; три sp^3-гибридные орбитали участвуют в образовании трех связей N–H, а четвертая орбиталь занята неподеленной электронной парой. Молекула имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Угол между связями N–H 107°, что несколько отличается от характерного для sp^3-гибридизации значения 109°28'.

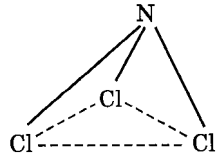
Разобранные примеры показывают, что гибридизация электронных орбиталей характерна не только для соединений углерода, но и для соединений любых элементов. Заметим, однако, что формы молекул типа NH_3 и H_2O могут быть объяснены и без привлечения модели гибридизации орбиталей.

Задача 19. Для определения геометрической формы молекул в газовой фазе иногда используют метод электронографии, который позволяет найти межъядерные расстояния в молекуле по интенсивности упругого рассеяния электронов. По данным одного из экспериментов межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 равны: r(N–Cl) = 0,176 нм, r(Cl–Cl) = 0,283 нм. Установите, какую геометрическую форму образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать данное строение молекулы?

Решение. Все три связи N–Cl в молекуле NCl_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом азота находится в плоскости, образованной тремя атомами хлора:

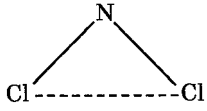


Если атом азота лежит вне этой плоскости, молекула имеет форму треугольной пирамиды:



В первом случае угол между связями ∠Cl–N–Cl = 120°, во втором случае ∠Cl–N–Cl ≠ 120°.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник ΔCl–N–Cl.



По теореме косинусов

$$r(\text{Cl–Cl})^2 = r(\text{N–Cl})^2 + r(\text{N–Cl})^2 - 2r(\text{N–Cl})^2 \cos\angle\text{Cl–N–Cl}$$

Откуда

$$\cos\angle\text{Cl–N–Cl} = 1 - 0{,}2832/(2 \times 0{,}1762) = -0{,}293,$$
$$\angle\text{Cl–N–Cl} = 107°.$$

Это означает, что молекула имеет форму треугольной пирамиды. Центральный атом азота находится в состоянии sp^3-гибридизации.

Ответ. Треугольная пирамида. sp^3-Гибридизация.

Задачи для самостоятельного решения

82. Чем объяснить, что такие вещества, как кислород, водород, углекислый газ, имеют низкие температуры кипения и плавления?

83. Приведите по два примера соединений с полярной и неполярной ковалентной связью.

84. Приведите примеры неполярных молекул с ковалентными полярными связи.

85. Напишите формулы двух соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

86. Объясните, почему водородное соединение фосфора менее прочное, чем водородное соединение азота.

87. Напишите структурные формулы иона аммония и молекулы пероксида водорода.

88. Напишите структурные формулы следующих соединений: перхлорат калия, хлорат калия, хлорит калия, гипохлорит калия, хлорид калия.

89. Напишите структурную и электронную формулы оксида углерода(II) и оксида углерода(IV).

90. Напишите структурные формулы фосфата, гидрофосфата и дигидрофосфата кальция.

91. В чем заключается сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи? Приведите не менее трех примеров соединений, связь в которых образована по этому механизму.

92. Дайте характеристику водородной связи. В каких случаях возможно ее образование? Приведите примеры.

93. Сопоставьте разности электроотрицательностей элементов в гидридах щелочных металлов от лития к цезию. Как изменяется природа связи в гидридах?

94. Как изменяется полярность в ряду молекул: а) HF, HCl, HBr, HI; б) NH_3, PH_3, AsH_3?

95. У какого соединения температура плавления ниже: Br_2 или I_2, NaF или KF, LiCl или CCl_4, C_4H_9OH или C_5H_{10}?

96. Приведите примеры молекул (не менее 5), в которых степени окисления атомов и их валентности не совпадают.

97. Почему для атомов фосфора, серы и хлора максимальная валентность совпадает с номером группы, а для атомов азота, кислорода и фтора она меньше номера группы?

98. В чем заключаются причины резкого различия в свойствах: а) оксида кремния(IV) и оксида углерода(IV); б) плавиковой кислоты и соляной кислоты; в) воды и сероводорода? Ответы обоснуйте.

99. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: $CaCrO_4$; $Sr(ClO)_2$; F_2O_2; $Ca_3(PO_4)_2$; NH_4NO_3; $Fe_2(SO_4)_3$.

100. Сколько электронов и протонов содержат молекула и ион: а) H_3O^+; б) NCl_3?

101. Какую валентность могут проявлять в соединениях следующие элементы: F, Br, O, Se, Xe? Дайте обоснование.

102. Определите максимальную валентность азота и фосфора в соединениях.

103. Предложите формулы двух соединений, в состав которых входят только ионы с электронной конфигурацией $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

104. Почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+?

105. Опишите пространственное строение следующих молекул: $AlCl_3$, PH_3, H_2O, BeF_2.

106. По данным электронографического эксперимента в молекуле BI_3 определены межъядерные расстояния: r(B–I) = 0,210 нм, r(I–I) = 0,364 нм. Определите геометрическую форму этой молекулы. Установите тип гибридизации центрального атома.

107. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: FeS_2; $K_3[Fe(CN)_6]$; Fe_3O_4; $Na_2S_2O_3$, $Mn[PtF_6]$, $C_6H_5CH_3$, CH_2Cl_2, CH_3COOH.

108. Приведите структурные формулы 3-хлорбензойной кислоты и гидроксокарбоната меди(II). Укажите валентности и степени окисления всех элементов.

109. Приведите структурные формулы 4-нитрофенола и гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в каждом из соединений, валентности и степени окисления элементов.

110. В ряду молекул Cl_2, Br_2, I_2 энергии диссоциации уменьшаются: (239 кДж/моль, 192 кДж/моль, 149 кДж/моль соответственно). Однако энергия диссоциации молекулы F_2 (151 кДж/моль) значительно меньше по сравнению с молекулой Cl_2 и выпадает из общей закономерности. Дайте объяснение приведенным фактам.

111. Чему равна энергия кванта желтого света с длиной волны 5800 Å? Можно ли с помощью этого света разорвать химическую связь с энергией связи 100 ккал/моль?

112. Для качественной оценки порядка связей между атомами можно пользоваться межъядерными расстояниями. В молекуле BF_3 r(B–F) = 0,130 нм, в ионе $[BF_4]^-$, где связи B–F имеют порядок 1, r(B–F) = 0,140 нм. Это означает, что в молекуле BF_3 порядок связи B–F больше единицы. Откуда взялось дополнительное связывание между атомами бора и фтора? Нарисуйте возможные электронные структуры фторида бора BF_3, описывающие это дополнительное связывание. Каков средний порядок связей B–F в рамках предложенной вами модели?

Глава 4

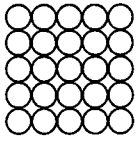
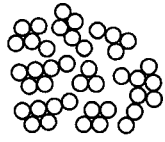
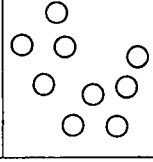
АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

§ 4.1. Свойства газов, жидкостей и твердых тел

В лабораторной практике химик, как правило, имеет дело не с отдельными частицами вещества (атомами, молекулами или ионами), а с реальными *веществами* — совокупностью многих взаимодействующих между собой частиц. Различают четыре *агрегатных* состояния вещества: *твердое*, *жидкое*, *газообразное* и *плазменное* (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Агрегатные состояния веществ и взаимодействие частиц

Характеристическое свойство	**Твердое вещество**	**Жидкость**	**Газ**
Притяжение между частицами	Сильное (имеет форму)	Умеренное (имеет объем)	Слабое (нет собственных объема и формы)
Подвижность частиц	Отсутствует	Средняя	Высокая
Расстояние между частицами	Малое	Малое	Большое
Упорядоченность структуры	Высокая (кристаллическая упаковка) 	Невысокая (кластеры частиц) 	Отсутствует 

Жидкости по силе притяжения между частицами (атомами, ионами или молекулами) занимают промежуточное положение между твердыми веществами и газами. Частицы жидкости могут удерживаться вместе, находясь в сосуде, т. е. жидкости занимают опре-

деленный объем и в отличие от газов характеризуются *собственным объемом*. Однако силы притяжения между частицами жидкости не так велики, как в твердых веществах, и не могут придать веществу форму (упорядоченную структуру). Поэтому *жидкости не имеют определенной формы*. Тем не менее получены надежные экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что небольшие группы частиц в жидкостях все же могут упорядочиваться и образовывать неустойчивые *кластеры*. Это гораздо более характерно для полярных жидкостей, чем для неполярных. *В жидком состоянии* могут находиться соединения и простые вещества с металлической, ионной или ковалентной связью, например ртуть, расплав хлорида натрия и бензол. Сжимаемость жидкостей очень мала, и поэтому для заметного изменения объема жидкости требуются очень высокие давления (см. § 4.4).

В *твердом состоянии* находятся при обычных условиях почти все вещества с металлической или ионной связью; вещества с ковалентными связями могут существовать в любом агрегатном состоянии. Твердые вещества подразделяют на *кристаллические* (их подавляющее большинство) и *аморфные*. Кристаллическое состояние веществ характеризуется строго упорядоченной структурой, которая реализуется при образовании кристаллов определенной, характерной формы. Например, кристаллы поваренной соли имеют форму куба, калийной селитры — призматические, алюминиевых квасцов — октаэдры и т. д.

Аморфные вещества состоят из неупорядоченных молекул, не могут образовывать геометрически правильной структуры; в отличие от кристаллических веществ, которые характеризуются определенной температурой плавления, аморфные вещества плавятся в широком интервале температур. При нагревании они постепенно размягчаются, затем начинают растекаться и, наконец, становятся жидкими.

Примерами аморфных веществ могут служить *стекла* и *смолы*. К аморфным веществам относится также большинство *полимеров* (высокомолекулярных соединений). Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом, и в аморфном состояниях, например сера, оксид кремния(IV) и другие.

Большинство *газов* — вещества с ковалентными связями. Характерные свойства газов — *сжимаемость* и *способность расширяться*; они не имеют собственной формы и расширяются до тех пор, пока не заполнят равномерно весь сосуд. По этой же причине *газы не имеют собственного объема*; объем газа определяется объемом сосуда, в котором он находится. Поведение газов подчиняется *газовым законам* (математические соотношения, устанавливающие взаимосвязь между температурой, давлением и объемом газов; газовые законы имеют важное практическое значение, см. § 1.7 и 4.3). При расчетах по газовым законам следует обращать внимание на правильный выбор единиц измерения соответствующих величин.

Единицы измерения температуры T, давления p и объема V. При измерении *температуры* чаще всего используются две шкалы. В *абсолютной шкале температур* (шкале Кельвина) единица температуры — кельвин (К). Температура 0 К называется *абсолютным нулем*. В международной системе единиц (СИ) единица температуры — *кельвин*.

Температурная шкала Цельсия (°С) не является абсолютной шкалой, поскольку в ней имеется область отрицательных температур. Эти две температурные шкалы сопоставлены на рисунке 4.1.

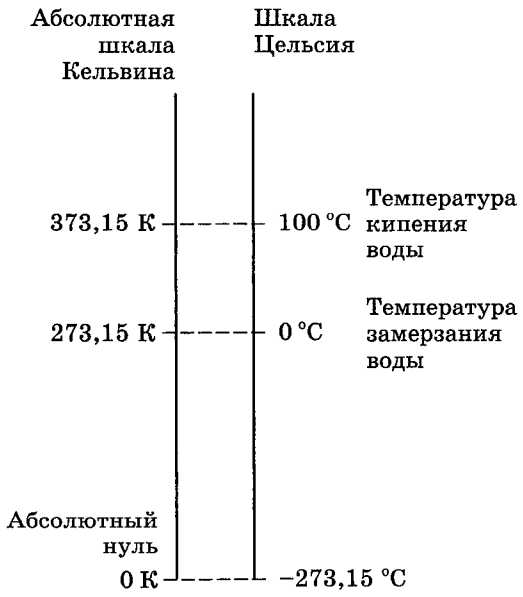


Рис. 4.1. Температурные шкалы

Для перевода температуры из градусов Цельсия в кельвины используется формула

$$К = °С + 273{,}15$$

В СИ единица *давления* — *паскаль* (Па). 1 Па — это давление, создаваемое силой в 1 Н, действующей перпендикулярно поверхности площадью 1 м^2 (1 Па = 1 Н/м^2).

> Наряду с паскалем до сих пор нередко используются несколько внесистемных единиц давления, например физическая атмосфера (или атмосфера; атм), техническая атмосфера (ат), миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.), бар.
>
> 760 мм рт. ст. = 1 атм = 101 325 Па ≈ 101,3 кПа.

Единица объема в СИ — кубический метр (м^3) и производные единицы — см^3 и дм^3. 1 л = 1 дм^3; 1 м^3 = 10^3 дм^3 = 10^3 л; 1 л = 10^3 см^3.

§ 4.2. Фазовые диаграммы

Агрегатное состояние любого вещества определяется прежде всего температурой и давлением: при небольшом давлении и достаточно высокой температуре вещество может стать газообразным, при более низких температурах — жидким. Влияние температуры и давления на агрегатное (фазовое) состояние вещества очень наглядно демонстрируется с помощью *диаграмм состояния* (*фазовых диаграмм*). Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) воды приведена на рис. 4.2.

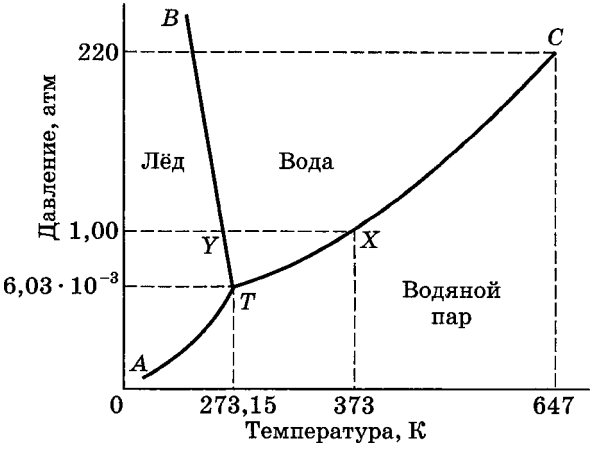


Рис. 4.2. Диаграмма состояния воды

На диаграмме состояния воды три фазовые *области*: твердое кристаллическое вещество (лёд), жидкость (вода) и газ (газ). Эти фазовые области ограничены кривыми. Так, при температурах и давлениях, соответствующих кривой *TC*, в любой точке этой кривой в равновесии находятся вода и водяной пар; это *кривая давления паров воды или кривая кипения–конденсации*. Например, в точке *X* вода и пар находятся в равновесии при температуре 373 К (100 °С) и давлении 1 атм (101,3 кПа); точка *X* — точка кипения воды при давлении 1 атм.

AT — кривая давления пара льда или *кривая сублимации–десублимации*.

BT — *кривая плавления–кристаллизации*. Она показывает, как давление влияет на температуру плавления льда: если давление возрастает, температура плавления уменьшается. *Вещества с такой зависимостью температуры плавления от давления встречаются редко*. Обычно увеличение давления благоприятствует переходу вещества в твердое состояние. В случае воды повышение давления приводит к разрыву водородных связей между молекулами воды в

кристалле льда. В результате образуется более плотная жидкая фаза (см. с. 112–113). Пользуясь диаграммой состояния воды, теперь и вы можете объяснить, почему более плотная вода опускается вниз, а лёд плавает на поверхности.

В точке *Y* на кривой *BT* лёд находится в равновесии с водой при температуре 273 К (0 °С) и давлении 1 атм. Мы как раз и наблюдаем в природе, что при нормальном атмосферном давлении ~1 атм вода замерзает при температуре 0 °С.

На фазовой диаграмме воды особо следует поговорить о двух точках. Точка *C* называется *критической точкой воды*. При температурах и давлениях выше этой точки пары воды нельзя превратить в жидкость путем повышения давления, другими словами, паровая и жидкая фазы воды в этих условиях не различимы. Критическая температура воды 647 К, критическое давление 220 атм.

Точка *T* называется *тройной точкой*. В этой точке лёд, вода и водяной пар находятся в равновесии. Этой точке соответствуют температура 273,16 К и давление $6{,}03 \cdot 10^{-3}$ атм (0,61 кПа). Лишь при указанных температуре и давлении совместно существуют три фазы: лёд, вода и водяной пар, находясь в равновесии друг с другом. Заметим также, что в тройной точке жидкость и твердое вещество имеют одинаковое давление пара.

В настоящее время фазовые диаграммы известны для тысяч индивидуальных веществ, и их анализ позволяет понять «поведение» того или иного вещества при различных температурах и давлениях. В частности, интересно отметить, что для подавляющего большинства веществ давление, соответствующее тройной точке, менее 1 атм (как и в случае воды), поэтому нагревание твердого вещества при атмосферном давлении приводит к плавлению. Однако для некоторых веществ давление, соответствующее тройной точке, существенно выше атмосферного; нагревание таких веществ приводит к сублимации (твердое вещество превращается сразу в газообразное). Примерами таких веществ могут служить *иод* и «*сухой лёд*» — твердый оксид углерода(IV); давление, соответствующее тройной точке оксида углерода(IV), составляет 5,1 атм.

§ 4.3. Газы

Для того чтобы характеризовать индивидуальное вещество в газообразном состоянии, достаточно указать следующие параметры: давление p; температуру T (в кельвинах); объем V; массу газа m и молярную массу M. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель *идеального газа*, которая основана на следующих допущениях:

1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия;
2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Из газовых законов (см. § 1.7) самый важный — объединенный газовый закон, известный как уравнение *Клапейрона–Менделеева*:

$$pV = \nu RT \qquad (4.1)$$

где ν — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная; $R = 8{,}314$ Дж $\cdot$ К$^{-1}$ $\cdot$ моль$^{-1}$.

Уравнение Клапейрона–Менделеева часто называют также *уравнением состояния идеального газа*, поскольку оно связывает между собой *параметры состояния* вещества — давление, объем и температуру. Газ, который подчиняется уравнению состояния (4.1), называют *идеальным*. Хотя таких газов не существует, *реальные газы*, если они находятся при низких давлениях и высоких температурах, хорошо описываются уравнением Клапейрона–Менделеева.

Свойства реальных газов. В *реальных* газах между молекулами действуют силы взаимного притяжения, которые дополнительно «сжимают» газ, так что газ находится под давлением $p + a/V^2$, где a/V^2 — дополнительное «внутреннее» давление, обусловленное взаимным притяжением молекул. Молекулы реального газа занимают хотя и малый, но вполне определенный объем (обозначим его b), поэтому объем реального газа равен $(V - b)$. Если подставить в уравнение Клапейрона–Менделеева давление и объем с учетом поправок на реальный газ, получим уравнение состояния *реального газа — уравнение Ван дер Ваальса* (для количества газа 1 моль)

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \qquad (4.2)$$

где поправки a и b определяют для каждого реального газа. Установлено, что для легко сжимаемых газов (например, CO_2, NH_3) $a \gg b$. Значения a и b зависят от размера молекул газа (например, углеводородов).

Уравнение Ван дер Ваальса (4.2) более точно, чем уравнение состояния идеального газа (4.1), описывает свойства реальных газов. Однако в практических расчетах часто используют уравнение Клапейрона–Менделеева, физический смысл которого понятен.

В заключение введем важное для решения многих задач понятие *средней молярной массы* смеси газов. Если имеется одно вещество, его молярная масса равна отношению массы вещества к числу молей

$$M = m/\nu \qquad (4.3)$$

Для смеси газов надо ввести среднюю молекулярную массу $M_{ср}$:

$$M_{ср} = \frac{m_{общ}}{\nu_{общ}} = \frac{m_1 + m_2 + \ldots}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \ldots}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots} \qquad (4.4)$$

Поскольку все вещества в газовой смеси находятся при одинаковых условиях, здесь применим закон Авогадро, и выражение для средней молярной массы можно переписать, заменив число молей на парциальные объемы газов в смеси:

$$M_{ср} = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2 + \ldots}{V_1 + V_2 + \ldots} \qquad (4.5)$$

Самые известные газы. Прежде всего перечислим *простые* вещества, существующие при обычных условиях в виде газов: водород H_2 (а также дейтерий D_2 и тритий T_2), азот N_2, кислород O_2 и озон O_3, фтор F_2, хлор Cl_2 и, конечно же, все благородные (инертные) газы.

Газообразные сложные вещества (химические *соединения*) представлены при обычных условиях водородными соединениями галогенов (HF, HCl, HBr и HI), азота, фосфора, серы, углерода и кремния; это аммиак NH_3, фосфин PH_3, сероводород H_2S, первые члены гомологических рядов метана (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}), этилена ($CH_2{=}CH_2$, $CH_3{-}CH{=}CH_2$ и др.), ацетилена ($CH{\equiv}CH$, $CH_3{-}C{\equiv}CH$ и др.), а также первые члены гомологического ряда силана (SiH_4, Si_2H_6). Первые члены гомологического ряда алифатических аминов (CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$) тоже газы. В виде газов существует большинство оксидов типичных неметаллов. Например, оксид хлора(I) Cl_2O (ангидрид *хлорноватистой кислоты*) — желтовато-коричневый газ, $t_{пл} = -116$ °C, $t_{кип} = 2$ °C. Оксид серы(IV) SO_2 — бесцветный газ с резким запахом, $t_{пл} = -75{,}5$ °C, $t_{кип} = -10{,}1$ °C. Азот образует несколько газообразных оксидов — N_2O, NO и NO_2; оксид азота(I) — бесцветный газ со сладковатым запахом, обладает наркотическим действием («веселящий газ»), $t_{пл} = -91$ °C, $t_{кип} = -88{,}5$ °C; оксид азота(II) — бесцветный газ, $t_{пл} = -164$ °C, $t_{кип} = -152$ °C. О особо следует остановиться на оксиде азота(IV). В учебниках всегда подчеркивается, что NO_2 — *бурый газ* с характерным запахом (очень ядовит!), но обратите внимание на его физические свойства: $t_{пл} = -11{,}2$ °C, $t_{кип} = 21$ °C! Оксид азота(IV) находится в газообразном состоянии только при температурах ≥ 21 °C. Отметим, что при охлаждении NO_2 очень легко димеризуется с образованием сначала жидкости, а затем бесцветных кристаллов N_2O_4. Газообразные оксиды углерода угарный газ CO и углекислый газ CO_2 хорошо известны всем.

И, наконец, отметим, что в газообразном состоянии при обычных условиях находятся многие важные фтор- и хлорпроизводные бора, углерода и кремния: BCl_3 (бесцветный газ, $t_{пл} = -107$ °C, $t_{кип} = 12{,}5$ °C) и BF_3 (бесцветный газ, $t_{пл} = -128$ °C, $t_{кип} = -100$ °C), тетрафторметан CF_4 (*хладон*) ($t_{пл} = -184$ °C, $t_{кип} = -128$ °C), тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$ ($t_{пл} = -143$ °C, $t_{кип} = -76$ °C), тетрафторид кремния SiF_4 ($t_{пл} = -95$ °C, $t_{кип} = -86{,}8$ °C).

Разумеется, круг газообразных при обычных условиях веществ не исчерпывается перечисленными выше, мы лишь постарались обратить внимание на типичные примеры.

§ 4.4. Жидкости

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми веществами. При температурах, близких к температурам кипения, свойства жидкостей приближаются к свойствам газов, при температурах, близких к температурам плавления, — к свойствам твердых веществ. Если для твердых веществ характерна строгая упорядоченность частиц, распространяющаяся на расстояния до сотен тысяч атомных или молекулярных радиусов, в обычных жидкостях какой-то порядок объединяет не более нескольких десятков частиц. Объясняется это тем, что в жидкости этот порядок так же быстро возникает, как и вновь «размывается» из-за тепловых колебаний частиц. Вместе с тем в общем случае упаковка частиц в жидком веществе мало отличается от твердого вещества, поэтому-то жидкости плохо поддаются сжатию и плотность жидкости не так уж сильно отличается от плотности этого же вещества в твердом состоянии. Теперь вернемся к сравнению свойств жидкостей и газов. Чтобы уменьшить объем воды, например, на 1%, требуется приложить давление в ~200 атм, тогда как для такого же уменьшения объема газа требуется давление ~0,01 атм; следовательно, сжимаемость жидкости в ~20 000 раз меньше сжимаемости газов (200 : 0,01).

Различие в сжимаемости разных материалов учитывается в технике. Аппаратуру высокого давления (паровой котел или колонна синтеза аммиака, автоклав для синтеза метанола, полимеров и т. д.) предварительно опрессовывают (проверяют на прочность при повышенных давлениях). Для этого сосуд заполняют водой и дополнительно нагнетают воду до контрольного давления. *Нагнетают воду, а не газ, так как это безопаснее.* Если сосуд с водой лопнет, авария ограничится тем, что струя воды вырвется под небольшим напором. Если же лопнет сосуд со сжатым газом, огромное расширение газа повлечет за собой взрывной эффект.

Выше отмечалось, что жидкости имеют определенный собственный объем и принимают форму сосуда. По этим свойствам жидкости ближе к твердым веществам, чем к газам. Такое соотношение свойств жидкого, твердого и газообразного вещества подтверждается данными по *стандартным энтальпиям испарения* $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ и *стандартным энтальпиям плавления* $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ (см. гл. 5).

Стандартной энтальпией испарения называют количество теплоты, необходимое для превращения 1 моль жидкости в пар при 1 атм (101,3 кПа). То же количество теплоты выделяется при конденсации 1 моль пара в жидкость при 1 атм.

Количество теплоты, расходуемое на превращение 1 моль твердого тела в жидкость при 1 атм, называют ***стандартной энтальпией плавления***. То же количество теплоты высвобождается при замерзании (отвердевании) 1 моль жидкости при 1 атм.

Известно, что $\Delta H^\circ_{пл} \ll \Delta H^\circ_{исп}$, что легко понять, поскольку переход из твердого состояния в жидкое сопровождается менее значительными нарушениями межмолекулярного притяжения, чем переход из жидкого в газообразное состояние.

Однако ряд других важных свойств жидкостей больше напоминает свойства газов. Так, подобно газам жидкости могут течь, это их свойство называют *текучестью*. Сопротивляемость течению определяется *вязкостью*. На текучесть и вязкость жидкости влияют силы притяжения между молекулами, относительная молекулярная масса, а также другие факторы. Вязкость жидкостей в ~100 раз больше, чем у газов. Как и газы, жидкости способны диффундировать, хотя и гораздо медленнее, поскольку частицы жидкости расположены гораздо плотнее, чем частицы газа.

Одно из важных свойств, присущих только жидкости, — *поверхностное натяжение* (это свойство не наблюдается ни у газов, ни у твердых веществ). На любую молекулу жидкости со всех сторон равномерно действуют межмолекулярные силы. Однако *на поверхности* жидкости баланс этих сил нарушается, и вследствие этого «поверхностные» молекулы оказываются под действием некой результирующей силы. По этой причине поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения. Поверхностное натяжение жидкости — это минимальная сила, не позволяющая частице перемещаться в глубь жидкости и тем самым удерживающая поверхность жидкости от сокращения. Именно поверхностным натяжением объясняется образование капель при свободном падении жидкости, т. е. когда жидкость капает, например, из пипетки (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Свободно падающая капля воды. Ее сферическая форма обусловлена поверхностным натяжением

Выше отмечалось, что в жидком состоянии могут находиться соединения с металлической, ионной и ковалентной связью (см. § 4.1). При комнатной температуре (20–30 °С) и атмосферном давлении в жидком состоянии находятся только вещества с металлической или ковалентной связью. Классический пример — *ртуть*, жидкий серебристо-белый металл, $t_{пл} = -40$ °С, $t_{кип} = 357$ °С. Менее известен *галлий*. Этот твердый серебристо-белый металл с голубоватым оттенком уже при темпера-

туре <30 °С превращается в жидкость ($t_{пл}$ = 28,76 °С, $t_{кип}$ = 2204 °С). Применение *цезия* в газовых лазерах и фотоэлементах также основано на низкой температуре кипения ($t_{пл}$ = 28,6 °С, $t_{кип}$ = 667,8 °С).

Но конечно же, *большинство жидкостей представляют собой вещества с ковалентными связями.*

Безусловно, самая «знаменитая» жидкость — вода H_2O (фазовая диаграмма воды подробно рассмотрена в § 4.2). Из хорошо и давно известных всем жидкостей назовем серную и азотную кислоты, бензин (смесь легких фракций жидких углеводородов), ацетон и этиловый спирт (обычный «потребитель» чаще всего не знает такого названия, называя его просто «спирт»).

К жидкостям относятся, кроме спиртов, очень многие органические вещества — углеводороды, альдегиды, кетоны, и некоторые карбоновые кислоты.

Ангидриды ряда неорганических кислот — жидкости. Так, ангидрид азотистой кислоты N_2O_3 — темно-синяя жидкость, замерзающая (затвердевающая) при −102 °С ($t_{кип}$ = 3,5 °С). Ангидрид серной кислоты SO_3 — бесцветная жидкость ($t_{пл}$ = 16,8 °С, $t_{кип}$ = 44,8 °С); ангидрид хлорной кислоты Cl_2O_7 — бесцветная маслянистая жидкость ($t_{пл}$ = −90 °С, $t_{кип}$ = 83 °С).

Вспомним также еще одну очень известную жидкость — *бром*, тяжелая красновато-бурая жидкость с едким неприятным запахом (плотность 3,14 г/см^3, $t_{пл}$ = −8,2 °С, $t_{кип}$ = 58 °С).

Наконец, назовем еще несколько широко известных жидкостей: бензол, толуол, глицерин, анилин, хлорная кислота, четыреххлористый углерод, пиридин, пиррол.

§ 4.5. Кристаллические вещества

Многие твердые вещества существуют в виде кристаллов, где частицы расположены в строго определенном порядке, образуя кристаллическую решетку. При изображении кристаллической решетки ее узлы соединяют воображаемыми прямыми. Любая кристаллическая структура построена из одинаковых повторяющихся структурных единиц, характерных для этого кристаллического вещества. Эта структурная единица называется **элементарной ячейкой.** В самой простой элементарной ячейке, кубе, восемь узлов — вершин куба. В каждой вершине куба сходятся восемь кубических ячеек, поэтому на одну ячейку приходится один атом. Однако элементарная ячейка может содержать дополнительные узлы внутри куба или на его гранях — получится кристаллическая решетка другого типа. Всего существует 14 типов кристаллических решеток.

В зависимости от природы частиц, образующих кристалл, и типа химической связи между ними различают четыре типа кристаллов:

металлические, ионные, молекулярные и атомные. Кристаллы любого типа могут иметь любую из 14 кристаллических решеток. Рассмотрим кратко кристаллы каждого из четырех типов.

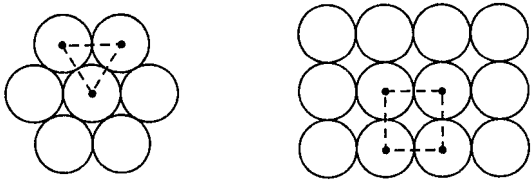
Структура металлов. В металлах имеются атомы и ионы (а также электроны, которые в структурных моделях не учитываются). Ионы в решетке занимают те же положения, что и атомы, поэтому, упрощая, мы будем далее говорить только об атомах, считая их шарами. Уложить (упаковать) шары так, чтобы между ними не осталось пустого пространства, невозможно. Если на пустоты между атомами-шарами приходится минимально возможный объем, говорят о плотноупакованных структурах (плотнейших упаковках). Известно три основных типа металлических структур.

Самая плотная упаковка шаров достигается в *гексагональной* и *кубической плотнейших упаковках* (ГПУ и КПУ соответственно). Кубическая плотнейшая упаковка называется также *гранецентрированной кубической* (ГЦК) решеткой. В этих упаковках атомы металла (шары) занимают 74% всего объема.

Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК) не относится к плотнейшим упаковкам; в этой шаровой модели атомы занимают лишь 68% объема.

Как возникают эти структуры, можно понять, рассмотрев гексагональное и тетрагональное расположение шаров в слое. Представьте себе слой А из одинаковых шаров, плотно уложенных на плоской поверхности. В случае *гексагональной* упаковки каждый шар соприкасается с *шестью* другими. Между сферами имеются пустоты. Центры любых трех соседних шаров лежат в вершинах *равностороннего* треугольника. Менее плотным оказывается *тетрагональный слой*, в котором центры *четырех* соседних шаров образуют квадрат (рис. 4.4).

Примеры металлов с различными типами кристаллических решеток приведены в табл. 4.2.



Гексагональный слой | Тетрагональный слой

Рис. 4.4. Расположение шаров в одном слое гексагональной и тетрагональной решеток

Таблица 4.2

Металлы с различными кристаллическими решетками

ГПУ	ГЦК	ОЦК
Магний	Кальций	Щелочные металлы
Кобальт	Алюминий	Барий
Цинк	Медь	Хром
Титан	Серебро	Железо

Металлическая связь и отмеченные особенности металлических решеток обусловливают такие важные свойства металлов, как высокая электропроводность и хорошая теплопроводность.

Ионные структуры. Если в узлах кристаллической решетки расположены ионы, такую решетку называют *ионной*. Разноименные ионы в ионных кристаллах удерживаются электростатическими силами (см. § 3.3). Ионная кристаллическая решетка в целом электронейтральна. В ионной решетке каждый тип ионов характеризуется координационным числом. Так, в кристаллической решетке хлорида натрия каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- и, следовательно, имеет координационное число 6. Аналогично каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и также имеет координационное число 6. Поэтому считается, что кристаллическая решетка NaCl имеет координацию 6 : 6. Хлорид натрия, следовательно, представляет собой *гранецентрированную* кубическую упаковку хлорид-ионов (радиус 0,181 нм), раздвинутую так, чтобы ионы натрия (радиус 0,098 нм) могли поместиться в имеющихся пустотах. Хлориды натрия и цезия во многом схожи, однако структура кристаллов CsCl уже иная, нежели структура NaCl. Поскольку ион цезия (радиус 0,165 нм) больше иона натрия, его окружает большее число хлорид-ионов. В этой структуре уже реализуется координация 8 : 8. Как ионы цезия, так и хлорид-ионы образуют простые кубические решетки, которые вставлены одна в другую (рис. 4.5).

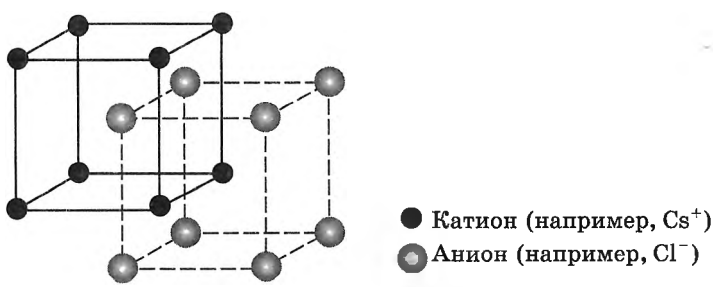


Рис. 4.5. Кристаллическая структура хлорида цезия

Формы пространственных решеток могут быть разнообразными и часто достаточно сложными (напомним, что *всего существует 14 типов кристаллических решеток*).

Вещества с ионными кристаллическими решетками обладают сравнительно высокой твердостью, они достаточно тугоплавки и малолетучи. Электрический ток проводят не только их расплавы, но и растворы, поскольку многие ионные соединения легко растворяются и диссоциируют в полярных жидкостях (например, в воде). Отметим характерное свойство ионных кристаллов. В отличие от металлов ионные кристаллы хрупкие, поскольку даже небольшие сдвиги в кристаллической решетке приближают друг к другу одноименно заряженные ионы, отталкивание между которыми приводит к разрыву ионных связей и, как результат, к появлению трещин в кристалле или даже к его разрушению.

Молекулярные структуры. Молекулярные кристаллы построены из молекул, связанных между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями (ван-дер-ваальсовы взаимодействия или водородные связи). Например, лёд состоит из молекул воды, удерживаемых в кристаллической решетке водородными связями (рис. 4.6).

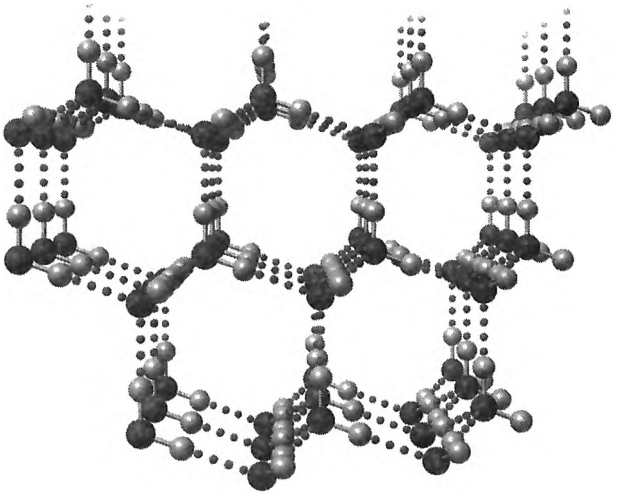


Рис. 4.6. Молекулярная структура льда

Каждая молекула воды в структуре льда окружена четырьмя другими молекулами, причем две водородные связи образованы между атомами водорода данной молекулы и кислорода соседних молекул, а еще две — между атомами кислорода этой молекулы и водорода ближайших соседей. Водородные связи в структуре льда обусловливают не только высокую температуру плавления льда, но также его малую плотность. При плавлении льда происходит частичный разрыв водородных связей, и расстояние между молекулами воды

уменьшается (ведь плотность воды больше плотности льда)[1]. Это объясняет ход кривой *BT* на фазовой диаграмме воды (см. рис. 4.2).

Приведем другой пример молекулярной структуры — кристаллический иод (кристаллы иода устойчивы до 30 °С). В узлах кристаллической решетки иода находятся двухатомные молекулы I_2 (рис. 4.7). Подобным образом построены при низких температурах структуры хлора и брома, а также твердый оксид углерода(IV) — «сухой лёд». Молекулярную структуру имеют и другие неорганические вещества (например, твердый аммиак), большинство органических соединений (твердые CH_4 и C_6H_6, фенол, нафталин, белки и т. д.).

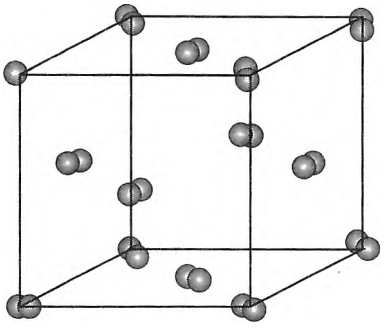


Рис. 4.7. Кристаллическая структура иода

Ковалентные (атомные) структуры. В отличие от ионных и металлических кристаллов, в которых имеются ионы, а также молекулярных кристаллов, которые состоят из молекул, у веществ с ковалентными связями решетка построена из атомов. Атомные кристаллы можно подразделить на три типа структур: каркасные, цепочечные и слоистые.

Каркасную структуру имеет, например, *алмаз* (аллотропная форма углерода) — одно из самых твердых веществ. Атом углерода может образовывать четыре одинарные ковалентные связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра, в центре которого он располагается (*sp^3-гибридизация*). Следовательно, с этим центральным атомом связаны четыре других атома углерода. Каждый из атомов углерода обладает еще тремя неспаренными электронами, которые могут образовывать связи с тремя атомами углерода, и т. д. Таким образом построена трехмерная решетка алмаза, состоящая исключительно из атомов углерода. Все связи в этом атомном кристалле одинаковые, как и углы между ними.

[1] Это имеет большое значение для биосферы: ледяные экраны, плавающие на поверхности водоемов, морей и океанов, предохраняют нижние слои воды от промерзания, благодаря этому там сохраняется жизнь.

Чтобы разрушить кристаллы с атомной решеткой, подобной алмазу, необходимо разорвать множество прочных ковалентных связей. *Энергии ковалентных связей составляют величины порядка сотен кДж/моль*, поэтому такие кристаллы — твердые вещества с высокими температурами плавления. Температура плавления алмаза более 3 500 °С.

Слоистые структуры. Кристаллы с такой структурой можно рассматривать как двумерные макромолекулы. Слоистые структуры характеризуются ковалентными связями внутри каждого слоя и слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями. Классическим примером вещества со слоистой структурой служит *графит* — другая аллотропная форма углерода. В пределах слоя каждый атом углерода с помощью трех своих sp^2-гибридных орбиталей образует связи с тремя другими атомами углерода; при этом получается плоская «сетка из шестиугольников», в которых длина связи l(C–C) = 0,142 нм. Четвертый валентный электрон каждого из атомов углерода в sp^2-состоянии делокализован, и эти электроны участвуют в слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействиях между слоями из шестиугольников; связь между этими слоями «похожа на металлическую связь». Подвижность этого четвертого делокализованного электрона ограничена соседними слоями (расстояние между слоями l = 0,335 нм) (рис. 4.8).

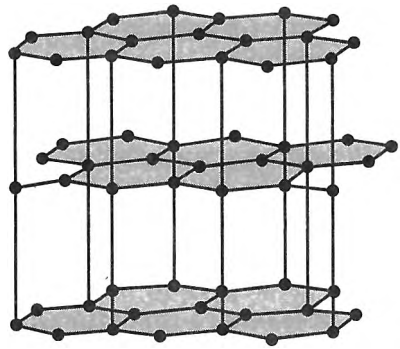


Рис. 4.8. Кристаллическая структура графита

Поскольку в графите соединение плоских слоев обязано только ван-дер-ваальсовым силам, слои могут скользить относительно друг друга даже при небольшом усилии. Этим объясняются, например, «пишущие» свойства графита (в карандашах).

В отличие от алмаза графит хорошо проводит электричество: под влиянием электрического поля делокализованные электроны могут легко перемещаться вдоль плоскости слоя из шестиугольников; наоборот, в перпендикулярном направлении графит практически не проводит электрический ток.

Цепочечные структуры. В качестве примера вещества с цепочечной структурой можно привести оксид серы(VI), кристаллизующийся в виде тонких блестящих игл $(SO_3)_n$. Цепочечное строение имеют полимеры (см. гл. 32), но, как правило, это аморфные вещества. В некоторых силикатах также реализуется цепочечная структура, например *асбест* построен из цепочек кислородно-кремниевых тетраэдров.

Наиболее известные представители кристаллических веществ. Как уже отмечалось выше, в кристаллическом виде существуют почти все вещества с металлической или ионной связью, а также многие вещества с ковалентными связями. В первую очередь это практически все *металлы*, *оксиды* и *гидроксиды металлов*, а также *соли*. В виде кристаллов выделены многие *органические вещества*: моносахариды (глюкоза, фруктоза), дисахариды (сахароза), аминокислоты, бензойная кислота и другие.

§ 4.6. Различные формы существования веществ

Выше отмечалось, что существует 14 типов кристаллических решеток. Атомы одного и того же химического элемента могут образовывать совершенно различные по физическим свойствам кристаллические структуры. Например, железо при температуре выше 991 °С образует плотнейшую гранецентрированную кубическую упаковку (γ-железо), а при более низких температурах — объемноцентрированную кубическую упаковку (α-железо). Лёд может существовать в девяти различных модификациях, пять модификаций у аммонийной селитры NH_4NO_3, сера может кристаллизоваться в виде моноклинной и ромбической серы и т. д. Способность какого-либо соединения пребывать в нескольких кристаллических формах, обладающих разными физическими свойствами, называют **полиморфизмом**.

В качестве примера полиморфного превращения приведем кремнезём. Кремнезём — вещество с ковалентной природой связей и каркасной структурой (см. § 4.5 и § 14.3) и при обычных условиях существует в виде кварца, имеющего гексагональную структуру. При высоких температурах кварц переходит в формы с ромбической, а затем с кубической структурой:

$$\underset{\text{(гексагональный)}}{\text{Кварц}} \overset{870\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(ромбический)}}{\text{Тридимит}} \overset{1470\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(кубический)}}{\text{Кристобалит}} \overset{1710\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{Жидкость}$$

Температуру, при которой одна форма вещества переходит в другую, называют **температурой перехода**.

Если элемент способен образовывать *простые* вещества в различных формах, говорят, что этот элемент проявляет *аллотропию*. Различные формы одного и того же элемента называют *аллотропными модификациями*. Они существуют приблизительно у половины всех элементов. Так, углерод существует в виде *алмаза*, *графита*, *карбина*,

фуллеренов и *графена* (см. § 1.6). В зависимости от температуры сера существует в двух кристаллических формах — *ромбической* и *моноклинной* (см. § 12.1). Твердая сера может быть еще и в третьей аллотропной форме — *пластической* аморфной серы. Эта форма серы неустойчива. Она состоит из длинных цепочек атомов серы, которые уже при комнатной температуре разрушаются и снова образуют молекулы S_8, кристаллизующиеся в ромбическую структуру. Фосфор может существовать в трех основных аллотропных формах (см. § 13.1). Кислород, как хорошо известно, существует при обычных условиях в виде двух аллотропных модификаций — собственно кислорода O_2 и озона O_3.

Из всего вышеизложенного следует, что при повышении температуры вещества переходят из упорядоченного состояния (твердые вещества) в неупорядоченное (газы); жидкое состояние является промежуточным между твердым и газообразным состояниями вещества. Здесь надо подчеркнуть, что состояния некоторых веществ не всегда удается отнести к одному из трех рассмотренных выше «классических» агрегатных состояний. Например, особыми свойствами обладают *стекла* и *жидкие кристаллы*.

§ 4.7. Жидкие кристаллы

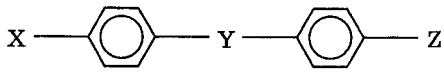
Как мы уже подчеркивали, почти все кристаллические вещества плавятся при определенной температуре, которая остается постоянной до тех пор, пока не расплавится все взятое вещество. Известны, однако, и другие кристаллические вещества, которые при определенной свойственной им *температуре перехода* образуют непрозрачную (мутную) жидкую фазу и только потом прозрачный расплав. С обычными жидкостями непрозрачную жидкую фазу сближает ее текучесть и наличие поверхностного натяжения, а с кристаллами — некоторые оптические свойства, обусловленные частично упорядоченным расположением молекул. Именно особенности переходного состояния передает термин *жидкие кристаллы* (ЖК).

Во многих кристаллах скорость света и, следовательно, показатель преломления в любом направлении одинаковые. Такие кристаллы называют **изотропными**. В **анизотропных** кристаллах (например, исландский шпат $CaCO_3$) скорость света в разных направлениях неодинаковая. Такие кристаллы обладают свойством *двойного лучепреломления*, поэтому, если смотреть на предмет через такой кристалл, увидим двойное изображение этого предмета.

Все ЖК анизотропны. Область проявления особых свойств ЖК ограничена температурным интервалом между температурой *плавления* и температурой *просветления*:

$$\text{кристалл} \xrightleftharpoons{t_{пл}} \underset{\text{(анизотропный)}}{\text{жидкий кристалл}} \xrightleftharpoons{t_{просвет}} \text{изотропная жидкость}$$

Все жидкие кристаллы представлены органическими соединениями. Это длинные молекулы с полярной группой на конце, например –CN, $-NO_2$, $-NH_2$, и чаще всего включают фрагменты с одним или несколькими бензольными кольцами. Многие жидкие кристаллы можно изобразить общей формулой:



где обычно Y — –CH=N–, $-CH_2-CH_2-$, –HC=CH–, –C≡C–, –CONH–. Концевые группы X и Z могут быть алкилами, атомами галогена, циано-, нитро-, аминогруппами и другими.

Особое строение ЖК обеспечивает сочетание упорядоченности в расположении молекул с одновременной высокой их подвижностью, что и определяет широкие области *практического применения* ЖК. Направление ориентации молекул ЖК легко изменяется под действием различных внешних факторов: температуры, механических напряжений, электрических и магнитных полей. В свою очередь, изменение ориентации молекул вызывает изменение оптических, электрических и других свойств ЖК, т. е. создает возможность *управления* этими свойствами посредством сравнительно слабых внешних воздействий, а также позволяет регистрировать указанные воздействия.

Электрооптические свойства одних ЖК широко используют в системах обработки и отображения информации, в буквенно-цифровых индикаторах (*электронные часы*, *микрокалькуляторы*, *дисплеи* и т. п.).

Спиральная структура других ЖК определяет их высокую оптическую активность. При изменении температуры, состава среды и т. п. изменяется «шаг спирали», что сопровождается изменением оптических свойств, в частности цвета. Это позволяет, например, измерять температуру тела по изменению цвета ЖК, контактирующего с поверхностью тела.

Жидкие кристаллы открыты более 100 лет назад (1888 г.); число описанных ЖК превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.

§ 4.8. Плазма — четвертое агрегатное состояние вещества

В условиях очень высоких температур (~5 000–100 000 К) при столкновениях частиц выделяется такая большая энергия, что молекулы частично или полностью разрушаются, при этом атомы и молекулы могут терять электроны. В результате образуется газ, в котором значительная часть атомов и молекул ионизирована. Такой газ, состоящий из смеси нейтральных атомов и молекул, ионов и свободных

электронов, получил название *плазма*. *Свойства плазмы* совершенно отличаются от свойств ионизируемых нагретых газов, поэтому плазму принято рассматривать как *четвертое агрегатное состояние вещества*.

В последние десятилетия исследования веществ в плазменном состоянии приобрели очень важное значение. В качестве примеров укажем, что плазма образуется при электрических разрядах в газах, при работе некоторых типов газовых лазеров, при вхождении космических аппаратов в плотные слои атмосферы и т. д.

Вместе с тем плазма — распространенное состояние вещества. Огромные количества вещества (более 99%) в нашей Вселенной существуют в виде плазмы. Так, Солнце и другие звезды представляют собой не что иное, как гигантские сгустки высокотемпературной плазмы. Верхний слой атмосферной оболочки Земли также состоит из плазмы — это так называемая ионосфера.

Уже давно возникла отдельная наука — плазмохимия. Химикам же приходится иметь дело в основном с веществами, находящимися в традиционных твердом, жидком и газообразном состояниях, поэтому в дальнейшем плазму мы не рассматриваем.

Задачи с решениями

Задача 20. При каком молярном соотношении смесь оксида серы(IV) и аргона в два раза тяжелее воздуха?

Решение. Средняя молярная масса смеси в два раза больше средней молярной массы воздуха: $M_{ср}(SO_2, Ar) = 2 \cdot 29 = 58$ г/моль. Пусть в смеси содержится x моль SO_2 и y моль Ar. Тогда, согласно определению средней молярной массы, можно записать соотношение

$$M_{ср} = (64x + 40y) / (x + y) = 58$$

Откуда $x = 3y$.

Мы видим, что средняя молярная масса газовой смеси зависит от относительного, а не абсолютного количества компонентов смеси, т. е. не от x и y, а только от их отношения, $x : y$.

Ответ. $\nu(SO_2) : \nu(Ar) = 3 : 1$.

Задача 21. Плотность смеси кислорода и озона по водороду равна 17. Определите массовую, объемную и мольную доли кислорода в смеси.

Решение. Средняя молярная масса смеси равна $17 \cdot 2 = 34$ г/моль. Пусть в смеси содержится x моль O_2 и y моль O_3. Тогда, пользуясь определением средней молярной массы, можно записать соотношение

$$M_{ср} = (32x + 48y) / (x + y) = 34$$

Откуда $x = 7y$. Мольная доля кислорода в смеси $x/(x + y) = 0{,}875$, или 87,5%.

По закону Авогадро объем газа прямо пропорционален его количеству, причем коэффициент пропорциональности одинаков для всех газов и зависит только от температуры и давления, поэтому объемная доля газа в смеси всегда равна его мольной доле.

Найдем массовую долю кислорода. $m(O_2) = 32x = 32 \cdot 7y = = 224y$, $m(O_3) = 48y$, m(смеси) $= 224y + 48y = 272y$. Массовая доля кислорода: $\omega(O_2) = 224y / 272y = 0{,}824$, или 82,4%.

Мы видим, что мольная, объемная и массовая доли вещества в смеси не зависят от общего количества смеси ($x + y$). Поэтому для расчетов часто выбирают любое удобное количество смеси, например 1 моль, или 100 л, или 100 г и т. д.

Ответ. Мольная и объемная доли O_2 87,5%, массовая доля O_2 82,4%.

Задача 22. Найдите плотность по азоту воздуха, имеющего следующий объемный состав: 20,0% O_2, 79,0% N_2, 1,0% Ar.

Решение. Поскольку объемы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), среднюю молярную массу смеси можно выразить не только через моли, но и через объемы:

$$M_{ср} = (M_1 \cdot V_1 + M_2 \cdot V_2 + M_3 \cdot V_3) / (V_1 + V_2 + V_3)$$

Возьмем 100 л смеси. Тогда $V(O_2) = 20$ л, $V(N_2) = 79$ л, V(Ar) $= 1$ л. Подставляя эти значения в формулу, получим:

$$M_{ср} = (32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1)/(20 + 79 + 1) = 28{,}9 \text{ г/моль}$$

Плотность по азоту получается делением средней молярной массы на молярную массу азота: $D_{N_2} = 28{,}9/28 = 1{,}03$.

Ответ. D_{N_2}(возд.) $= 1{,}03$.

Задача 23. Имеется смесь азота и углекислого газа. При добавлении какого газа к этой смеси ее плотность: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера для каждого случая.

Решение. Мы не можем точно рассчитать среднюю молярную массу компонентов смеси, поскольку не знаем относительных количеств веществ в смеси. Однако согласно простой математической теореме, при любом составе смеси из двух или более компонентов средняя молярная масса компонентов всегда больше наименьшей молярной массы из всех компонентов смеси и меньше наибольшей молярной массы:

$$M_{min} < M_{ср} < M_{max}$$

В применении к данной задаче это означает, что

$$28 < M_{ср} < 44$$

Чтобы плотность смеси увеличилась, надо добавить газ с молярной массой, большей, чем $M_{ср}$. Для этого достаточно, чтобы выполнялось условие $M > 44$ г/моль, например C_4H_{10} ($M = 58$) и Kr ($M = 84$).

Аналогично, чтобы плотность смеси уменьшилась, надо добавить газ с молярной массой, меньшей, чем $M_{ср}$. Для этого достаточно, чтобы $M < 28$ г/моль, например CH_4 ($M = 16$) и He ($M = 4$).

Ответ. а) C_4H_{10}, Kr; б) CH_4, He.

Задача 24. Какой из галогеноводородов находится в смеси с азотом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и температуре 70 °C плотность смеси 0,8859 г/л?

Решение. По плотности смеси можно найти среднюю молярную массу:

$$M_{ср} = \rho RT / p = 0{,}8859 \cdot 8{,}31 \cdot 343 / 101{,}3 = 24{,}9 \text{ г/моль}$$

Один из двух газов имеет молярную массу большую, чем $M_{ср}$; это азот. Следовательно, второй газ должен иметь молярную массу меньше, чем $M_{ср}$:

$$M(\text{HHal}) < 24{,}9 \text{ г/моль}$$

Этому условию удовлетворяет только фтороводород:

$$M(\text{HF}) = 20 \text{ г/моль}.$$

Ответ. HF.

Задача 25. Какой объем воздуха расходуется для полного сжигания смеси циклопропана и пропена объемом 6 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Решение. Циклопропан и пропен — изомеры, общая формула C_3H_6. Поэтому количество кислорода, необходимого для полного сжигания этой смеси, определяется только общим количеством углеводородов и не зависит от содержания каждого из них в смеси. Запишем общее уравнение реакций сгорания:

$$2C_3H_6 + 9O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$

Согласно уравнению реакции, количество O_2 в $\frac{9}{2}$ раз больше количества C_3H_6, поэтому по закону Авогадро для сжигания 6 л C_3H_6 требуется в 4,5 раза больше O_2, т. е. 27 л. Поскольку объемная доля O_2 в воздухе ~20%, необходимый объем воздуха 27/0,2 = 135 л.

Ответ. 135 л воздуха.

Задача 26. Пары этаналя смешали с водородом в молярном соотношении 1 : 2 при давлении 300 кПа и температуре 400 °C в замкнутом реакторе, предназначенном для синтеза этанола. По окончании процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 20%. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и степень превращения (в %) уксусного альдегида в этанол.

Решение. При гидрировании этаналя образуется этанол:

$$CH_3CHO + H_2 \rightleftarrows C_2H_5OH$$

Пусть в исходной смеси содержалось x моль этаналя, $\nu(CH_3CHO) = x$. Тогда, по условию $\nu(H_2) = 2x$. Общее число молей газов $\nu_1 = 3x$.

Реакция этаналя с водородом обратима. Пусть в эту реакцию вступает y моль CH_3CHO, тогда водорода расходуется также y моль и образуется y моль C_2H_5OH. В конечной смеси: $\nu(CH_3CHO) = x - y$; $\nu(H_2) = 2x - y$; $\nu(C_2H_5OH) = y$. Общее число молей газов

$$\nu_2 = (x - y) + (2x - y) + y = 3x - y$$

По условию давление в конечной смеси уменьшилось на 20% по сравнению с исходным. Поскольку температура в процессе реакции не изменяется и объем реактора постоянен, уменьшение давления вызвано только уменьшением числа молей газов. Таким образом, $\nu_2 = 0{,}8 \cdot \nu_1$, или $3x - y = 0{,}8 \cdot 3x$, т. е. $y = 0{,}6x$.

По закону Авогадро объемная доля газа равна его мольной доле, поэтому объемная доля паров этанола составляет

$$\omega(C_2H_5OH) = y/(3x - y) = 0{,}25, \text{ или } 25\%$$

Процент превращения уксусного альдегида в этанол (выход этанола) составляет $y/x = 0{,}6$, или 60%.

Ответ. 25% C_2H_5OH, степень превращения CH_3CHO 60%.

Задача 27. К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху равна 1,814. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

Решение. Пусть в исходной смеси содержалось x л Ar и y л $C_2H_5NH_2$, тогда $x + y = 30$. При добавлении бромоводорода происходит его реакция с этиламином, образуется твердое вещество бромид этиламмония $[C_2H_5NH_3]Br$.

$$C_2H_5NH_2 + HBr = [C_2H_5NH_3]Br$$

По окончании реакции средняя молярная масса газовой смеси

$$1{,}814 \cdot 29 = 52{,}6 \text{ г/моль}$$

Это означает, что в газовой смеси находятся Ar и HBr (если бы в смеси остались Ar и $C_2H_5NH_2$, то $40 < M_{ср} < 45$). $V(Ar) = x$, $V(HBr) = 20 - y$.

$$\begin{cases} M_{ср} = (40x + 81 \cdot (20 - y))/(x + 20 - y) = 52{,}6 \\ V = x + y = 30 \end{cases}$$

Решая систему, находим: $x = 18$, $y = 12$. Определим объемные доли:

$$\omega(Ar) = 18/30 \cdot 100\% = 60\%$$
$$\omega(C_2H_5NH_2) = 12/30 \cdot 100\% = 40\%$$

Ответ. 60% Ar, 40% $C_2H_5NH_2$.

Задачи для самостоятельного решения

113. Какой воздух легче: сухой или влажный?

114. Напишите формулы четырех газов с резким запахом и двух газов, имеющих цвет.

115. Какое простое газообразное вещество легче первого члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена гомологического ряда ацетиленовых углеводородов?

116. Имеется два сосуда, заполненных смесями газов: а) H_2 и Cl_2; б) H_2 и O_2. Как изменится давление в сосудах при пропускании через эти смеси электрической искры?

117. В сосуде объемом 40 л находится 77 г углекислого газа под давлением 106,6 кПа. Найдите температуру газа.

118. Какой объем займут 20 г азота при 0 °С и давлении 202 кПа?

119. Плотность некоторого газа по ацетилену 2,23. Чему равна плотность этого газа по водороду?

120. Смешали равные объемы метана, оксида углерода(II) и оксида углерода(IV). Полученную смесь газов объемом 3 л пропустили через водный раствор щелочи в склянке (промывалке). Чему равен объем газа, измеренный при тех же условиях, на выходе из склянки?

121. Какой объем занимают при нормальных условиях: а) 5 г кислорода; б) 0,3 моль оксида серы(IV); в) смесь, состоящая из 0,3 моль N_2 и 11 г CO_2?

122. При дегидрировании 30 л пентана выделилось 90 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при 150 °С и 101 кПа.

123. При каком молярном соотношении оксидов углерода получается смесь, которая в 2 раза тяжелее неона?

124. Вычислите среднюю молярную массу смеси, состоящей из 30% (по объему) сероводорода и 70% азота.

125. Найдите плотность по водороду генераторного газа, имеющего следующий объемный состав: 25% CO, 70% N_2, 5% CO_2.

126. При добавлении какого газа к смеси равных объемов ацетилена и бутина-2 плотность новой смеси по воздуху не изменится? Ответ подтвердите расчетами.

127. Вычислите объем фтороводорода, который надо добавить к 3,36 л криптона, чтобы средняя молярная масса полученной газовой смеси составила 60 г/моль.

128. Чему равна относительная плотность по неону: а) аргона; б) газа, плотность которого при нормальных условиях равна 1,429 г/л, в) смеси NH_3 и CH_4, в которой на 1 атом углерода приходится 6 атомов водорода?

129. При добавлении какого газа к смеси равных объемов метана и углекислого газа плотность новой смеси по водороду: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера для каждого случая.

130. Подъемная сила какого газа в 2,25 раза меньше подъемной силы водорода (на воздухе)? Ответ подтвердите расчетом.

131. Имеется смесь аммиака и кислорода. При добавлении какого газа к этой смеси плотность новой смеси: а) увеличится; б) уменьшится? Приведите по два примера для каждого случая.

132. Какова масса 1 л смеси газов, состоящей из оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), если содержание первого газа составляет 35% по объему?

133. Плотность смеси озона и кислорода по водороду равна 18. Найдите объемные доли газов в этой смеси.

134. 1 л смеси угарного газа и углекислого газа при нормальных условиях имеет массу 1,43 г. Определите состав смеси в объемных долях.

135. Плотность смеси оксидов углерода(II) и (IV) равна плотности кислорода. Определите массовую, объемную и мольную доли оксида углерода(II) в смеси.

136. Смесь 3 л пропена, 2 л ацетилена и 15 л водорода пропустили над платиновым катализатором; гидрирование прошло количественно. Вычислите плотность по воздуху новой газовой смеси.

137. Какой объем кислорода будет израсходован на сжигание 1000 л газовой смеси, содержащей метан (объемная доля 75%), этан (объемная доля 15%) и этилен?

138. К 250 мл смеси NO и NO_2 добавили 100 мл O_2. После реакции общий объем смеси составил 300 мл. Определите состав исходной смеси в объемных и массовых долях.

139. Какой объем иодоводорода, измеренный при температуре 75 °С и давлении 98,8 кПа, следует растворить в 450 г воды для получения раствора, содержащего 10% иодоводорода?

140. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 3,36 л смеси двух газов (н. у.). Рассчитайте массу каждого газа.

141. Чему равна объемная доля кислорода в газовой смеси, полученной прокаливанием нитрата алюминия?

142. В смеси сульфита кальция и гидрокарбоната кальция число атомов кальция в 6 раз больше числа атомов серы. Вычислите плотность по воздуху газовой смеси, образующейся при обработке исходной смеси солей избытком разбавленного раствора серной кислоты.

143. Какой из оксидов углерода находится в смеси с кислородом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и 50 °С плотность смеси 1,129 г/л?

144. Смесь метана с азотом и смесь ацетилена с кислородом имеют при одинаковых условиях равную плотность. Вычислите область допустимых значений для объемной доли метана в первой смеси.

145. Рассчитайте объем и радиус атомов кальция (в предположении, что атомы имеют форму шара). Плотность кальция равна 1,55 г/см^3. Объем шаров составляет 74% общего объема.

146. Кристаллы металлической меди имеют гранецентрированную кубическую элементарную ячейку, в которой находятся 4 атома меди. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что длина ребра этой элементарной ячейки 0,361 нм. Плотность меди 8,920 г/см^3, относительная атомная масса 63,54. На основании этих данных рассчитайте число Авогадро.

147. Для оценки среднего расстояния d между молекулами или атомами в веществе можно использовать простую модель, согласно которой каждая молекула (атом) находится внутри куба с ребром d. Найдите значения d при нормальных условиях для а) идеального газа; б) воды; в) титана. Необходимые для расчетов значения плотности веществ возьмите из справочной литературы.

148. При нормальных условиях (температура 273,15 К, давление 101,33 кПа) плотность газообразного гелия 0,17847 г/л. Вычислите молярные объемы гелия и идеального газа при нормальных условиях. Универсальная газовая постоянная R = 8,3144 Дж/(моль·К). Различие между реальным и идеальным молярными объемами гелия вызвано тем, что в модели идеального газа частицы считаются точками, а атомы гелия имеют конечные размеры (межатомным взаимодействием в гелии можно пренебречь). С учетом этого различия оцените объем и радиус атомов гелия, считая, что они имеют форму шара. Постоянная Авогадро $N_A = 6{,}0221 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

149. Объем смеси CO и O_2 равен 200 мл (н. у.). После сгорания всего CO и приведения газа к н.у. объем смеси уменьшился до 150 мл. Во сколько раз уменьшится объем газовой смеси после пропускания ее через 50 г 2%-го раствора KOH?

150. Смесь бутена-2 и водорода (плотность по водороду 6,4) пропустили над платиновым катализатором; реакция прошла с выходом 60%. Во сколько раз уменьшился объем газовой смеси?

151. Смесь газов (плотностью по гелию 11) пропустили через раствор щелочи, при этом объем смеси уменьшился в 3 раза, а плотность не изменилась. Установите качественный и количественный состав исходной смеси.

152. Смесь метана, этилена и метиламина пропустили через 5%-й раствор серной кислоты при 0 °C, после этого плотность газовой смеси по водороду стала 11. Такую же смесь соединили с двойным объемом водорода и нагрели над никелевым катализатором. По завершении реакции плотность газовой смеси по гелию 2,8. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

153. Оксид углерода(II) смешали с водородом в молярном соотношении 1 : 4 при давлении 10 МПа и температуре 327 °C в зам-

кнутом реакторе, предназначенном для синтеза метанола. По окончании процесса давление газов в реакторе при неизменной температуре уменьшилось на 10%. Определите объемную долю паров метанола в реакционной смеси и степень превращения (в %) оксида углерода(II) в метанол.

154. До пропускания через контактный аппарат для синтеза этанола газовой смеси из этилена и паров воды плотность смеси по пропану 0,5, а после пропускания 0,6. Определите объемную долю паров этанола в реакционной смеси и степень превращения (в %) этилена в этанол.

155. Смесь аммиака и водорода пропустили над раскаленным оксидом меди(II), при этом масса трубки с оксидом меди(II) уменьшилась на 0,16 г. Затем смесь пропустили над фосфорным ангидридом, получив на выходе 22,4 мл газа (н. у.). Определите плотность исходной газовой смеси по воздуху.

156. 50 мл смеси оксида углерода(II) и метана были взорваны с 60 мл кислорода. После взрыва и приведения газов к исходным условиям объем смеси 70 мл. Определите содержание оксида углерода(II) в исходной смеси (в % по объему).

157. Смесь формальдегида и водорода имеет плотность по гелию 2,6. После пропускания этой смеси над нагретым катализатором и охлаждения газовой смеси ее плотность по гелию составила 1,2. Рассчитайте выход продукта реакции.

158. Смесь бутана, ацетилена и этана, имеющая плотность по водороду 18, была пропущена через склянку с бромной водой, после чего ее плотность по водороду составила 19,7. Определите массовые доли газов в исходной смеси.

159. Смесь аммиака и метиламина, в которой на 1 атом азота приходится 4 атома водорода, поместили в реактор с 9-кратным объемом кислорода. Герметично закрытый реактор нагрели, после полного завершения реакции горения реактор охладили до первоначальной температуры. Как изменилось давление в реакторе?

160. Смесь бутана, бутена и водорода (плотность смеси по водороду 12) пропущена через склянку с 5%-м раствором перманганата калия. Плотность смеси по водороду на выходе из склянки равна 8. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

161. К 30 л смеси, состоящей из этана и аммиака, добавили 10 л хлороводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху 0,945. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

162. Смесь уксусного альдегида и водорода с относительной плотностью по воздуху 0,475 пропустили над нагретым никелевым катализатором. Реакция прошла с выходом 47,5%. Вычислите плотность по водороду газовой смеси на выходе из реактора.

163. При пропускании смеси метана, этилена и пропана через бромную воду ее плотность по водороду стала 15. К этой же смеси га-

зов добавили равный объем водорода и нагрели над никелевым катализатором. По завершении реакции плотность по водороду газовой смеси 10,33. Определите объемные доли газов в исходной смеси.

164. Образец смеси карбоната и гидрокарбоната аммония поместили в замкнутый сосуд, нагрели до 900 °С и при этой температуре измерили давление P_1. Другой образец смеси той же массы обработали газообразным аммиаком, полученный продукт поместили в сосуд того же объема и также нагрели до 900 °С. Давление P_2, измеренное в этом случае, оказалось в 1,2 раза больше, чем P_1. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

165. Смесь паров 1,2-дибромпропана, гексана, стирола и пентена-1 имеет плотность по воздуху 3,983. После обработки исходной смеси избытком цинка при нагревании плотность паров по воздуху при тех же условиях уменьшается до 2,603. После обработки исходной смеси избытком брома без нагревания, освещения и в отсутствие катализаторов плотность паров по воздуху увеличивается до 6,741. Вычислите объемные доли веществ в парах исходной смеси.

166. Даны результаты двух опытов по определению молярных масс газов: 1) образец массой 0,25 г оксида азота, содержащего 30,4% азота по массе, занимает объем 80,3 мл при температуре 25 °С и давлении 740 мм рт. ст.; 2) образец массой 1,00 г оксида серы, содержащего 40% серы по массе, при нагревании в кварцевой ампуле объемом 20 мл создает давление 37,9 атм при температуре 400 °С. Рассчитайте молярные массы обоих газов при описанных условиях. Из каких молекул состоят эти газы в условиях экспериментов?

Глава 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 5.1. Энергетика химических реакций

При химических реакциях происходит разрыв одних и образовании других связей. Поэтому химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, совершением работы расширения газообразных продуктов.

Энергия (E) системы характеризует взаимодействие и движение в материальном мире.

Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой поверхностью раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем.

Система	Обмен энергией	Обмен веществом
Изолированная	Нет	Нет
Закрытая	Есть	Нет
Открытая	Есть	Есть

Полная энергия системы равна сумме ее кинетической энергии как целого, энергии ее взаимодействия с внешними телами и внутренней энергии U.

Внутренняя энергия U характеризует общий энергетический запас всех компонентов (частиц) системы и включает кинетическую энергию движения молекул, атомов, ионов, электронов и других частиц и потенциальную энергию их взаимодействия.

Изменение внутренней энергии (ΔU) системы при переходе системы из одного состояния в другое можно измерить с достаточной точностью как количество энергии, принимаемой системой из окружающей среды или отдаваемой ею.

Переход системы из одного состояния в другое называют **процессом.** Различают *изотермические* (T = const), *изобарные* (p = const) и *изохорные* (V = const) процессы.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), поэтому химические реакции относятся к *изобарным* или *изохорным* процессам.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют **работой**, неупорядоченную форму — **теплотой.**

Предположим, что система в результате поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы W против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W \qquad (5.1)$$

Уравнение (5.1) выражает **закон сохранения энергии.** Сумма изменения внутренней энергии системы и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, газ, во-первых, нагревается, т. е. его внутренняя энергия U увеличивается, а во-вторых, расширяется, т. е. производит работу W (подъем поршня).

Закон сохранения энергии в форме (5.1) называют *первым законом термодинамики.*

Для химических реакций под работой против внешних сил обычно подразумевают работу против внешнего давления. Для изобарных процессов она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \qquad (5.2)$$

Подставив W из уравнения (5.2) в уравнение (5.1), получим выражение для теплового эффекта *изобарного* процесса Q_p:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \qquad (5.3)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \qquad (5.4)$$

Определим функцию H, называемую ***энтальпией***, следующим образом:

$$H = U + pV$$

Увеличение энтальпии ΔH равно теплоте, полученной системой в *изобарном* процессе.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (5.4')$$

В *изохорном* процессе не изменяется объем, и, в соответствии с уравнением (5.2), работа расширения $W = 0$. Тогда из первого закона термодинамики (5.1) следует

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \qquad (5.5)$$

Тепловой эффект химической реакции возникает в результате изменения *внутренней энергии* U системы или *энтальпии* H.

Для последующего применения первого закона термодинамики к химическим реакциям договоримся о знаках. В выражениях (5.1), (5.3)–(5.5) теплота Q считается положительной, если она передается системе от окружающей среды. Напротив, в расчетах тепловых эффектов химических реакций обычно используют противоположное определение: теплоту принимают положительной, если она выделяется в окружающую среду, т. е. для экзотермических реакций $Q > 0$. В дальнейшем мы будем использовать именно такое определение.

Термохимические расчеты. Большинство химических реакций происходит при постоянном давлении, поэтому энергетический (тепловой) эффект реакции оценивают изменением энтальпии.

Уравнение реакции, где указано изменение энтальпии ΔH или тепловой эффект Q_p, называют **термохимическим.**

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q_p > 0$), называют **экзотермическими.** Реакции, в результате которых энтальпия увеличивается ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне ($Q_p < 0$), называют **эндотермическими.**

Окисление глюкозы кислородом происходит с выделением большого количества теплоты (Q_p = 2800 кДж/моль)[1] — это экзотермическая реакция.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O, \quad \Delta H = -2\,800 \text{ кДж}$$

Реакция образования лейцилглицина (LeuGly) из аминокислот лейцина (Leu) и глицина (Gly) сопровождается поглощением теплоты (Q_p = −25 кДж/моль) — это эндотермическая реакция (происходит при синтезе белка в организмах).

$$\text{Leu} + \text{Gly} = \text{LeuGly} + H_2O, \quad \Delta H = +25 \text{ кДж}$$

Чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных реакций, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. *Стандартные условия* — это давление 10^5 Па (100 кПа, или 1 бар) и произвольная температура. Стандартные тепловые эффекты при постоянном давлении принято обозначать ΔH°. Большинство справочных данных по тепловым эффектам приводят для температуры 25 °С, или 298 К.

В термохимических уравнениях указывают также *агрегатное и фазовое состояния* и *аллотропную модификацию* реагентов и продуктов: г — газ, ж — жидкость, т — твердое вещество; $S_{(ромб)}$,

[1] В термохимии тепловые эффекты обычно выражают в джоулях (Дж, кДж) или в калориях (кал, ккал), 1 кал = 4,184 Дж.

$S_{(монокл)}$, $C_{(графит)}$, $C_{(алмаз)}$ и т. д. Следует подчеркнуть, что в термохимическом уравнении стехиометрические коэффициенты показывают не только соотношение между реагентами и продуктами реакции, но и реальные количества веществ (в молях или кмолях). Стехиометрические коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть и дробными.

Так, термохимическое уравнение реакции образования воды в количестве 1 моль имеет вид:

$$H_{2(г)} + {}^1/_2 O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} \quad \Delta H^\circ_{298} = -286 \text{ кДж/моль} \qquad (5.6)$$

Энтальпия образования водяных паров в той же реакции при тех же условиях иная:

$$H_{2(г)} + {}^1/_2 O_{2(г)} = H_2O_{(г)} \quad \Delta H^\circ_{298} = -242 \text{ кДж/моль} \qquad (5.7)$$

Теплоты образования вещества в разных агрегатных состояниях различаются.

Менее значительно различаются теплоты образования вещества (в случае одинакового фазового состояния), исходя из разных аллотропных форм простого вещества, например:

$$S_{(ромб)} + O_{2(г)} = SO_{2(г)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -296{,}8 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{(монокл)} + O_{2(г)} = SO_{2(г)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -297{,}1 \text{ кДж/моль}$$

$$C_{(графит)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -393{,}5 \text{ кДж/моль} \qquad (5.8)$$

$$C_{(алмаз)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -395{,}4 \text{ кДж/моль} \qquad (5.9)$$

Приведенное выше определение стандартных условий надо дополнить еще одним определением. **Стандартное состояние вещества** — наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях. Например: графит, ромбическая сера, белый фосфор, кислород O_2 (но не озон O_3), а также газообразный хлор (не жидкий или твердый), жидкий бром (не газообразный или твердый) и т. п. Стандартное состояние может быть отнесено к *любой* температуре.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования ($\Delta H^\circ_{обр} = -Q$) вещества называют энтальпию (теплоту) образования 1 моль этого вещества *из простых веществ* при стандартных условиях.

Согласно этому определению, *энтальпия (теплота) образования простого вещества при стандартных условиях равна нулю.*

Закон Гесса. В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный Г.И. Гессом (1841).

! Тепловой эффект реакции при постоянном давлении (объеме) зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.

Закон Гесса — одно из следствий первого начала термодинамики. Закон Гесса имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитывать теплоты химических реакций, которые не могут быть измерены экспериментально или это измерение сопряжено с большими трудностями. Обычно с этой целью решают систему термохимических уравнений.

Так, образование оксида углерода(IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как результат прямого взаимодействия простых веществ:

$$C_{(графит)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + \Delta H_1$$

или как результат процесса, протекающего в две стадии — через промежуточное образование оксида углерода(II) и последующее его окисление (сгорание):

$$C_{(графит)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(г)} = CO_{(г)} + \Delta H_2$$

$$CO_{(г)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(г)} = CO_{2(г)} + \Delta H_3$$

Суммарно:

$$C_{(графит)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Согласно закону Гесса, тепловой эффект образования CO_2 из простых веществ и в две стадии, как приведено выше, совпадает:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Из этих рассуждений следует, что, если известны общий тепловой эффект реакции и тепловой эффект одной из двух ее промежуточных стадий, можно вычислить тепловой эффект (x) второй промежуточной стадии, т. е. если

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\Delta H_2 = x)$$

то $x = \Delta H_1 - \Delta H_3$.

Энтальпии образования многих соединений измерены или рассчитаны с большой точностью, некоторые из них (при стандартных условиях) приведены в таблице 5.1. Пользуясь данными этой таблицы, можно на основании закона Гесса рассчитать тепловые эффекты многих реакций.

Особенно удобно проводить такие расчеты, пользуясь следующим *следствием из закона Гесса.*

Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (при суммировании теплот образования учитывают молярные количества (число молей) веществ, участвующих в реакции):

$$Q = \sum_i n_i Q_i - \sum_j n_j Q_j \qquad (5.10)$$

Здесь Q_i и Q_j — теплота образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно; n_i и n_j — стехиометрические коэффициенты термохимического уравнения.

Аналогичным образом можно рассчитать тепловой эффект изучаемой реакции по формуле:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_i - \sum_j n_j \Delta H_j \qquad (5.11)$$

где ΔH — изменение энтальпии соответствующей реакции, ΔH_i и ΔH_j — энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Таблица 5.1

Энтальпии образования некоторых веществ при 25 °С (298 К)

Вещество	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж/моль
$O_{2(г)}$	0	$N_2O_{5(г)}$	13,3
$O_{3(г)}$	141,8	$NH_{3(г)}$	−45,9
$H_2O_{(г)}$	−241,8	$CO_{(г)}$	−110,5
$H_2O_{(ж)}$	−285,8	$CO_{2(г)}$	−393,5
$F_{2(г)}$	0	$CH_{4(г)}$	−74,6
$Cl_{2(г)}$	0	$C_2H_{4(г)}$	52,4
$Br_{2(ж)}$	0	$C_2H_{2(г)}$	227,4
$Br_{2(г)}$	30,9	$C_{(графит)}$	0
$I_{2(т)}$	0	$C_{(алмаз)}$	1,9
$I_{2(г)}$	62,4	$C_2H_{6(г)}$	−84,0
$HF_{(г)}$	−273,3	$CF_{4(г)}$	−933,2
$HCl_{(г)}$	−92,3	$CCl_{4(г)}$	−95,6
$HBr_{(г)}$	−36,4	$SiF_{4(г)}$	−1615,0
$HI_{(г)}$	26,4	$SiCl_{4(г)}$	−662,2
$SO_{2(г)}$	−296,8	$Al_2O_{3(т)}$	−1675,7
$SO_{3(г)}$	−395,9	$CaO_{(т)}$	−635,1
$H_2S_{(г)}$	−20,6	$CaCO_{3(т)}$	−1206,6
$NO_{(г)}$	91,3	$Ca(OH)_{2(т)}$	−985,9
$N_2O_{(г)}$	81,6	$NaCl_{(т)}$	−411,3
$NO_{2(г)}$	33,9	$KCl_{(т)}$	−436,5

§ 5.2. Химическая кинетика и катализ

Химическая кинетика — раздел химии, который изучает изменение химических систем во времени. Обычно эту общую задачу подразделяют на две более конкретные:

1) *установление механизма реакции*, т. е. элементарных стадий и последовательности их протекания (качественные изменения);

2) *количественное описание химической реакции*, измерение скорости реакции и изменения концентраций веществ (молярных количеств, парциальных давлений и т. д.) во времени.

Обычно реакция протекает в несколько элементарных стадий, которые вместе дают суммарную реакцию. Под *элементарной стадией* понимают единичный акт образования или разрыва химических связей, в результате которого образуются новый продукт или промежуточное соединение (интермедиат). Для классификации элементарных стадий используют понятие *молекулярности*, которая определяется числом частиц, участвующих в элементарном акте.

Мономолекулярными называют реакции, в которых в элементарном акте происходит химическое превращение *одной* молекулы. Например:

$$I_2 \rightarrow 2I$$

Бимолекулярные — это такие реакции, где элементарный акт осуществляется при столкновении *двух* молекул. Например:

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

В **тримолекулярных** реакциях элементарный акт осуществляется при *одновременном* столкновении *трех* молекул. Например:

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

Одновременное столкновение более трех молекул практически невозможно. Большие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (сумма коэффициентов >3), например:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

однозначно указывают на *сложный механизм реакции*.

Основное понятие химической кинетики — **скорость реакции.** Она определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за время от t_1 до t_2, в соответствии с определением скорость реакции

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad (5.12)$$

Объясним знак «–» перед правой частью уравнения. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, перед дробью следует поставить знак «–».

Обычно концентрации реагентов выражают в *моль/л*, тогда получим скорость реакции в *моль/(л · с)*.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий, в которых реакция протекает. Важно указать концентра-

цию, температуру и присутствие катализатора. Природа реагирующих веществ оказывает решающее влияние на скорость реакции. Так, например, реакция водорода с фтором протекает очень энергично уже при комнатной температуре, тогда как реакция водорода с иодом идет намного медленнее даже при нагревании.

Количественная зависимость между скоростью реакции и молярными концентрациями реагирующих веществ описывается основным законом химической кинетики — *законом действующих масс.*

! Скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции, записанной в общем виде

$$aA + bB + \ldots \rightarrow cC + dD + \ldots \qquad (5.13)$$

в соответствии с законом действующих масс, скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, что можно представить как произведение показательных функций

$$v = k \cdot [A]^{x_A} \cdot [B]^{x_B} \qquad (5.14)$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости*; k не зависит от концентрации; x_A и x_B называют *порядками реакции* по реагентам A и B. Сумму $x_A + x_B = x$ называют **суммарным (общим) порядком реакции.** Уравнение (5.14) — математическое выражение закона действующих масс для скорости реакции.

Особо следует отметить, что в отличие от закона действующих масс (см. § 5.3) порядки реакций по реагентам x_A и x_B почти никогда не совпадают с стехиометрическими коэффициентами a и b (совпадение бывает только в одном случае, если реакция (5.13) — *элементарный акт*). Для *сложных* реакций (см. выше реакцию с участием перманганата калия) порядок реакции никогда не совпадает с стехиометрическими коэффициентами. Порядок реакции определяют из экспериментальных данных по зависимости скорости от концентрации.

Зависимость (5.14) справедлива для газов или жидких веществ (гомогенные системы) и не распространяется на реакции с участием *твердых* веществ (гетерогенные системы). Скорость *гетерогенной* реакции зависит не только от рассмотренных выше факторов, но и от площади *поверхности соприкосновения* между реагирующими веществами: увеличение площади поверхности приводит к увеличению скорости реакции.

Влияние температуры на скорость реакции. Выражение (5.14) записано для условий постоянной температуры. В общем случае закон действующих масс нужно записать в виде

$$v(T) = k(T) \cdot [A]^{x_A} \cdot [B]^{x_B} \qquad (5.15)$$

где v и k являются функциями температуры.

Для приближенной оценки изменения скорости реакции можно использовать *температурный коэффициент* γ. Этот коэффициент показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры от T_1 до T_2, т. е. на ΔT. Эмпирически установлено, что при повышении температуры на 10 °С скорость большинства газовых реакций увеличивается в 2–4 раза (*правило Вант-Гоффа*).

$$\gamma = \frac{\upsilon_{T+10}}{\upsilon_T} \approx 2 \div 4 \qquad (5.16)$$

Зная γ, можно рассчитать изменение скорости реакции при изменении температуры от T_1 до T_2:

$$\frac{\upsilon(T_2)}{\upsilon(T_1)} = \gamma^{(T_2-T_1)/10} \qquad (5.17)$$

Из формулы (5.17) следует, что, если температура повышается в арифметической прогрессии, скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии.

Зависимость скорости от температуры удалось описать С. Аррениусу, который установил, что при увеличении температуры число *активных молекул*, т. е. молекул, энергия которых больше средней энергии всех молекул в этой системе, увеличивается. Минимальный «избыток» энергии (по сравнению со средней энергией), которым должны обладать частицы реагента для осуществления химического превращения, называют **энергией активации** (E). Энергия активации не зависит от температуры, она определяется только природой реагирующих веществ; это характеристический параметр химической реакции.

Согласно Аррениусу, зависимость константы скорости реакции от температуры описывается экспоненциальной функцией:

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad (5.18)$$

Здесь E — энергия активации в Дж/моль, R — газовая постоянная, T — температура в К, A — так называемый *предэкспоненциальный множитель* (его размерность совпадает с размерностью k). Физический смысл множителя A состоит в том, что он характеризует предельное значение константы скорости при очень высоких температурах.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции наглядно иллюстрирует рисунок 5.1.

Рассмотрим обратимую реакцию

$$A + B = AB + Q$$

Энергия активации прямой ($\vec{E}$) или обратной ($\overleftarrow{E}$) реакций (энергетические барьеры) равна сумме энергий сталкивающихся молекул, которые могут реагировать с перераспределением связей, т. е. могут вступить в реакцию с разрывом и образованием химических связей.

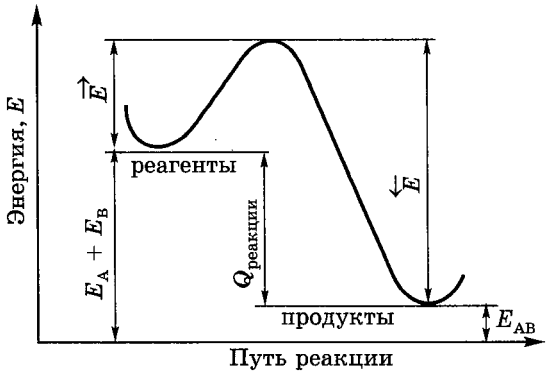


Рис. 5.1. Соотношение между энергией активации и тепловым эффектом реакции. $\vec{E}$ и $\overleftarrow{E}$ — энергии активации прямой и обратной реакций соответственно

Общие понятия о катализе и катализаторах. Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе катализатора. **Катализатором** называют вещество, вступающее в реакцию и увеличивающее ее скорость, но остающееся неизменным по окончании реакции.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора называют **катализом**. Когда реагенты и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, говорят о **гомогенном** катализе. При **гетерогенном** катализе реагенты и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях: обычно катализатор — твердое вещество, а реагирующие вещества — жидкости или газы (пример гетерогенного катализатора — оксид ванадия(V) в промышленном технологическом процессе окисления SO_2 в SO_3).

Механизмы каталитических процессов очень сложные, однако они имеют общие черты. Основная гипотеза, объясняющая катализ, — предположение об образовании промежуточных продуктов при взаимодействии катализатора и исходного вещества.

Рассмотрим реакцию без катализатора A + B = AB, которая протекает медленно. При добавлении катализатора K он реагирует с одним из исходных веществ, образуя непрочное и очень реакционноспособное промежуточное соединение AK (или BK):

$$A + K = AK \qquad (5.19)$$

или

$$B + K = BK \qquad (5.19а)$$

Пусть реализуется путь (5.19). Промежуточное соединение AK взаимодействует с исходным веществом B, образуя конечный продукт реакции AB и освобождая катализатор K в первоначальном виде:

$$AK + B = AB + K \qquad (5.20)$$

Простая схема катализа, описываемая уравнениями реакций (5.19) и (5.20), показывает, почему катализатор может принимать участие в реакции «бесчисленное» множество раз. Правда, это только теоретически, потому что на практике в реакционной среде могут присутствовать вещества (даже в малых количествах), уменьшающие или полностью уничтожающие активность катализатора. Такие вещества называют *каталитическими ядами*, а снижения активности катализатора под действием этих вредных веществ — *отравлением катализатора*.

Механизм действия катализатора заключается в том, что катализатор изменяет *путь* от реагентов к продуктам, причем новый «маршрут» характеризуется меньшей высотой энергетического барьера, т. е. меньшей энергией активации (E') по сравнению с энергией активации E некатализируемой реакции (см. рис. 5.2).

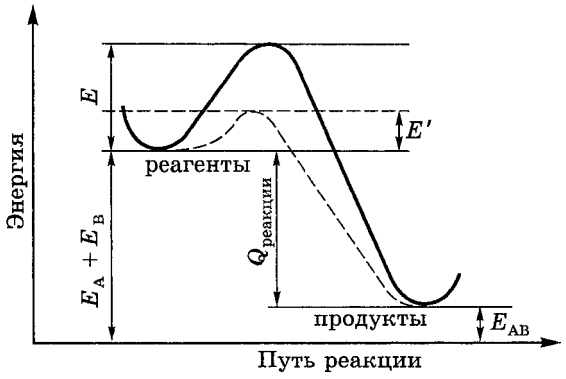


Рис. 5.2. Уменьшение энергии активации в каталитической реакции

Разность $\Delta E = E - E'$ служит критерием эффективности катализатора.

Разберем конкретный технологический процесс, где имеется стадия *гомогенного* катализа. Вспомним, что при контактном способе получения серной кислоты окисление SO_2 в SO_3 может протекать только в присутствии твердых катализаторов V_2O_5, Pt или Fe_2O_3; при использовании любого из этих катализаторов реализуется гетерогенный катализ.

Окисление SO_2 в SO_3 можно проводить и в присутствии других катализаторов, например NO; в этом случае происходит уже *гомогенный катализ*. Итак, рассмотрим реакцию:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \qquad (5.21)$$

или в общем случае

$$A + B = AB$$

Без катализатора реакция (5.21) практически не идет (скорость реакции ничтожно мала). В присутствии катализатора NO происходит образование промежуточного соединения — оксида азота(IV):

$$O_2 + 2NO = 2NO_2$$

$$B + K = BK$$

и затем сразу же

$$2NO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + 2NO$$

$$BK + A = AB + K$$

Отсюда видно, что оксид азота NO, выступающий здесь в роли катализатора, остается после реакции в неизменном количестве.

Для объяснения процессов *гетерогенного катализа* разработана *адсорбционная теория* катализа. Согласно этой теории, частицы адсорбируются на поверхности катализатора, так как поверхность катализатора неоднородная — на ней имеются так называемые *активные центры*. В адсорбированных молекулах реагентов под действием «активных центров» катализатора связи между атомами становятся менее прочными, молекулы деформируются, а иногда даже диссоциируют на атомы.

В некоторых процессах гетерогенного катализа можно предположить образование непрочных промежуточных соединений (как и при гомогенном катализе). Например, окисление SO_2 в SO_3 на поверхности оксида ванадия V_2O_5 протекает с образованием промежуточного соединения VO_2:

$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + 2VO_2$$

$$2VO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = V_2O_5$$

Следует иметь в виду, что здесь приведены самые простые схемы; реальные процессы протекают гораздо сложнее.

Для катализатора характерна *избирательность*. Если данный катализатор изменяет скорость одной реакции, это же вещество может не оказывать влияния на скорости других реакций. Поэтому понятно, что поиски, подбор, исследования и дальнейшее внедрение в практику новых катализаторов — важная задача современной химии. Катализаторы нашли очень широкое применение в химической технологии. Известно, что некоторые отрасли промышленности появились благодаря разработке катализаторов.

1. В *нефтяной промышленности* катализаторы «работают» в процессах крекинга (крекинг проводят для увеличения выхода бензиновых фракций) и процессах риформинга (происходит перестройка структуры углеводородов и повышение октанового числа бензина) (см. § 19.7).

2. Переработка природного газа (см. § 19.7).
3. Производство полимеров, искусственного каучука (см. гл. 32).
4. Производство серной кислоты, аммиака, метилового и этилового спиртов и т. д.

Здесь уместно вспомнить, что почти все процессы в живых организмах каталитические. В роли катализаторов там выступают *ферменты* — вещества биологического происхождения. Механизмы биохимических каталитических процессов намного сложнее, чем механизм химического катализа.

§ 5.3. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие

Химическая реакция не всегда доходит до конца; другими словами, исходные вещества не всегда полностью превращаются в продукты реакции. Это происходит потому, что по мере накопления продуктов реакции могут создаться условия для протекания обратной реакции.

Действительно, если, например, смешать пары иода с водородом при температуре ~200 °С, произойдет реакция

$$H_2 + I_2 \overset{k_1}{\rightleftarrows} 2HI \qquad (5.22)$$

Однако известно, что уже при нагревании до 180 °С иодоводород разлагается на иод и водород:

$$2HI \overset{k_2}{\rightleftarrows} H_2 + I_2 \qquad (5.23)$$

Понятно, что в этих условиях не произойдет ни полного разложения HI по реакции (5.23), так как продукты реакции способны вновь реагировать между собой, ни полного образования HI по реакции (5.22).

Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в противоположных направлениях, называют обратимыми.

При написании уравнений обратимых реакций вместо знака равенства ставят две противоположно направленные стрелки (как это сделано в (5.22) и (5.23)). Уравнение рассмотренной выше обратимой реакции правильно записать следующим образом:

$$H_2 + I_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2HI$$

Реакцию, протекающую слева направо, называют **прямой** (константа скорости прямой реакции k_1), справа налево — **обратной** (константа скорости обратной реакции k_2).

В обратимых реакциях скорость прямой реакции в начальный момент времени (когда реагентов много) максимальная, затем вследствие уменьшения концентрации исходных веществ она уменьшается. И наоборот, скорость обратной реакции в начальный момент минимальная, но увеличивается по мере накопления продуктов прямой реакции. Наконец, в некоторый момент скорости прямой и обратной реакций становятся равными.

Состояние, в котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют химическим равновесием.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия.**

Так, для обратимой реакции

$$mA + nB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} pC + qD$$

можно написать уравнения скорости прямой и обратной реакций (скорости v_1 и v_2 соответственно) (см. § 5.2):

$$v_1 = k_1[A]^m[B]^n$$

$$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$$

В момент достижения равновесия скорости прямой и обратной реакций равны.

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$$

или

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} \qquad (5.24)$$

где K — *константа равновесия* реакции, определяемая отношением констант скорости прямой и обратной реакций.

В уравнение (5.24) входят *равновесные концентрации* реагирующих веществ.

Уравнение (5.24) представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии.

Отметим, что приведенный вывод уравнения (5.24) с использованием закона действующих масс справедлив лишь при условии, что прямую и обратную реакции можно считать элементарным актом.

По численному значению константы равновесия можно оценить положение равновесия. Так, при $K \gg 1$ равновесие сильно смещено вправо, в сторону продуктов — выход продуктов реакции большой, и реакция практически необратима; наоборот, при $K \ll 1$ равновесие смещено влево, в сторону реагентов — выход продуктов мал, и реакция практически не идет.

Выходом реакции называют отношение количества полученного продукта к тому количеству, которое получилось бы при протекании реакции до конца. Обычно выход рассчитывают в процентах.

Принцип Ле Шателье (принцип смещения равновесия). Теоретически при неизменных внешних условиях состояние химического равновесия может сохраняться бесконечно долго. Однако при изменении температуры, давления или концентрации реагентов равновесие может сместиться в сторону реагентов или продуктов.

Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье.*

! Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Суть этого принципа в том, что внешнее воздействие на систему изменяет отношение скоростей прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к химическим, но и к физическим процессам, таким как плавление, кипение и т. д.

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия — изменению концентрации, давления и температуры — принцип Ле Шателье трактуется следующим образом.

! При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расходования этого вещества, при уменьшении концентрации равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Изменение давления очень напоминает эффект изменения концентраций реагирующих веществ, но влияние давления существенно *только в газовых системах.*

! При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения количеств газообразных веществ; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону увеличения количеств газообразных веществ.
Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

При изменении температуры изменяются скорости как прямой, так и обратной реакций, но в разной степени. Для выяснения влия-

ния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону продуктов эндотермической реакции, при понижении температуры — продуктов экзотермической реакции.

Необратимые реакции. *Необратимыми* называют такие реакции, продукты которых не взаимодействуют друг с другом с образованием исходных веществ, например:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \xrightarrow{t} 12CO_2\uparrow + 11H_2O$$

$$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$$

Необратимые реакции доходят до конца, т. е. до полного израсходования хотя бы одного из исходных веществ.

Как было сказано выше, обратимые реакции не протекают до конца. Однако если один из продуктов обратимой реакции покидает сферу реакции, равновесие между прямой и обратной реакциями не устанавливается, и реакция протекает только в одном направлении. Например, рассмотрим взаимодействие между иодидом калия и нитратом серебра:

$$KI + AgNO_3 \rightleftarrows AgI\downarrow + KNO_3$$

Один из продуктов этой реакции AgI удаляется из реакционной среды в виде осадка, и равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции до тех пор, пока одно из исходных веществ практически полностью не израсходуется. Теоретически и в этой системе устанавливается равновесие, однако константа равновесия этой реакции — очень большая величина, и реакция практически необратима.

Если в обратимой реакции участвуют растворы электролитов и один из продуктов этой реакции — слабый электролит или газ, такая реакция также протекает практически до конца (необратимо).

§ 5.4. Применение закономерностей протекания химических реакций при управлении химико-технологическими процессами на производстве

При разработке и проектировании химического производства обязательно должны быть известны закономерности протекания химических реакций в технологическом процессе. Эти знания особенно важны при осуществлении многотоннажных производств

(получение минеральных удобрений, кислот, аммиака, полиэтилена, синтетического каучука и других продуктов), а также в нефтепереработке. Например, в промышленной технологии синтеза аммиака используются установки мощностью 1500 т аммиака в сутки (0,5 млн тонн в год). Бесспорно, гигантские установки дают большой экономический эффект, однако такие производства требуют огромных капиталовложений (проектирование, строительство, эксплуатация и т. д.). Поэтому особое внимание уделяется изучению условий протекания происходящих в технологических процессах химических реакций и выбору оптимальных условий для их проведения.

Пример 1. Промышленная технология синтеза аммиака из водорода и азота (процесс Габера–Боша, название дано в честь химиков, разработавших физико-химические основы этого метода) основана на следующей обратимой реакции:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftarrows 2NH_{3(г)} + 91{,}8\ кДж \qquad (5.25)$$

Необходимо обосновать *оптимальные условия* синтеза аммиака с высоким выходом. Так как реакция (5.25) обратимая, возникает вопрос, при каких температурах и давлениях выгоднее всего добиваться установления равновесия, чтобы получить высокий выход продукта.

Реакция (5.25) экзотермическая, и из принципа Ле Шателье следует, что, чем ниже температура процесса, тем сильнее равновесие смещается в сторону образования аммиака, — можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но в действительности все обстоит сложнее. При низких температурах скорость реакции (5.25) такая низкая, что реакция практически не идет, а время установления выгодного равновесия оказывается очень велико. Приходилось искать компромиссное решение. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции (5.25) требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости — высокая, на практике процесс проводят при температуре ~500 °С.

Но даже при такой высокой температуре для достижения заметной скорости этой реакции требуется присутствие катализатора. В качестве катализатора используют губчатое железо, активированное оксидами калия, алюминия и другими веществами.

Из уравнения (5.25) видно, что в результате реакции число молекул в газовой фазе уменьшается. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, этот процесс выгодно проводить при повышенном давлении. Но наш вывод качественный — он основан на умозрительных заключениях (уравнении реакции). На практике технологи должны точно знать, насколько увеличится выход NH_3 (на 10% или всего на 0,1%) при увеличении давления. *Количественные* данные о выходе аммиака (процентное содержание аммиака в равновесной смеси) по реакции (5.25), приведенные в таблице 5.2, показывают влияние температуры и давления в этом процессе.

Таблица 5.2

Выход аммиака в зависимости от внешних условий[a]

Температура, °С	Содержание NH_3 (в об.%) при разных давлениях			
	1 атм	100 атм	300 атм	800 атм
400	0,41	25,4	48,2	79,3
450	0,21	16,1	35,9	62,7
500	0,12	14,9	25,8	51,1
550	0,07	6,8	18,2	40,2
600	0,05	4,5	12,8	30,9

[a] Данные взяты из «Краткой химической энциклопедии» [т. 1, 1961].

Из таблицы 5.2 видно, что при любом давлении в газовой смеси с повышением температуры содержание аммиака заметно снижается, однако ниже 500 °С скорость реакции слишком мала, поэтому на практике процесс обычно проводят при температуре ~500 °С.

Что касается давления, в колонне синтеза аммиака обычно создаются давления в 300–1000 атм. Высокие давления нельзя использовать по экономическим причинам — такое оборудование очень дорогое.

Таким образом, синтез аммиака (процесс Габера–Боша) оптимально проводить при следующих условиях: температура 450–500 °С и давление 350 атм. При этих условиях только около 30% исходных веществ превращается в аммиак, однако благодаря использованию циркуляционной технологической схемы (когда непрореагировавшие H_2 и N_2 возвращаются в реакцию) в конечном итоге достигается очень высокая суммарная степень превращения исходных веществ в аммиак.

Пример 2. Из термохимических измерений известно, что для превращения графита в алмаз (эндотермическая реакция) требуется затратить сравнительно малое количество энергии (1,9 кДж/моль, см. табл. 5.1):

$$C_{графит} \rightleftarrows C_{алмаз} - 1{,}9 \text{ кДж} \qquad (5.26)$$

Казалось бы, синтез искусственных алмазов легко осуществить при нагревании. Однако из-за слишком высокой энергии активации скорость этого процесса очень низкая. Тогда обратим внимание на следующий факт: плотность алмаза (3,5 г/см^3) больше плотности графита (2,2 г/см^3); объясняется это тем, что у алмаза и графита разные кристаллические решетки (см. § 4.4). Реакция (5.26) идет с уменьшением объема, следовательно, чтобы сместить равновесие вправо, т. е. в направлении образования алмаза, нужно повысить давление (в полном соответствии с принципом Ле Шателье). Так как уменьшение объема невелико, для практического осуществления реакции (5.26) требуются очень высокие давления (порядка десятков тысяч атмосфер).

Задачи с решениями

Задача 28. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора 722,1 кДж/моль. Чему равна теплота превращения черного фосфора в белый при стандартных условиях?

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции горения 1 моль черного фосфора

$$P_{(ч)} + {}^5/_4\, O_2 = {}^1/_2\, P_2O_5 + 722{,}1 \text{ кДж/моль}$$

Этот же процесс можно провести в две стадии: сначала превратить черный фосфор в белый:

$$P_{(ч)} = P_{(б)} + Q$$

а затем белый фосфор сжечь:

$$P_{(б)} + {}^5/_4\, O_2 = {}^1/_2\, P_2O_5 + 760{,}1 \text{ кДж/моль}$$

По закону Гесса

$$722{,}1 = Q + 760{,}1$$

Откуда $Q = -38$ кДж/моль.

Ответ. −38 кДж/моль.

Задача 29. При сжигании этановой кислоты в кислороде выделилось 235,9 кДж теплоты и осталось 10,0 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 104,1 кПа и температуре 40 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода(IV), паров воды и этановой кислоты составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 484,2 кДж/моль соответственно.

Решение. Запишем уравнение реакции горения этановой (уксусной) кислоты

$$CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + Q$$

По закону Гесса

$$Q = 2Q_{обр}(CO_2) + 2Q_{обр}(H_2O) - Q_{обр}(CH_3COOH) - 2Q_{обр}(O_2) =$$
$$= 2393{,}5 + 2241{,}8 - 484{,}2 - 2 \cdot 0 = 786{,}4 \text{ кДж/моль}$$

При сгорании 1 моль уксусной кислоты выделяется 786,4 кДж, а согласно условию задачи выделилось 235,9 кДж. Следовательно, в реакцию вступило 235,9/786,4 = 0,3 моль уксусной кислоты. Таким образом, 0,3 моль CH_3COOH реагируют с 0,6 моль O_2 и в избытке остается

$$\nu = pV/RT = 104{,}1 \cdot 10{,}0/(8{,}31 \cdot 313) = 0{,}4 \text{ моль } O_2.$$

В исходной смеси содержалось 0,3 моль CH_3COOH (массой $0,3 \cdot 60 = 18$ г) и 1 моль O_2 (массой 32 г). Массовые доли веществ в исходной смеси равны:

$$\omega(CH_3COOH) = 18/(18 + 32) = 0,36, \text{ или } 36\%$$

$$\omega(O_2) = 32 / (18 + 32) = 0,64, \text{ или } 64\%$$

Ответ. 36% CH_3COOH, 64% O_2.

Задача 30. Как изменится скорость реакции

$$X_2 + 2Y_2 \rightarrow 2XY_2$$

протекающей в газовой фазе в закрытом сосуде, если увеличить давление в 6 раз?

Решение. По закону действующих масс скорость гомогенной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов. Увеличивать концентрации реагирующих веществ можно путем повышения давления в сосуде.

Обозначим начальные концентрации молекул X_2 и Y_2 через a и b: $[X_2] = a$, $[Y_2] = b$. Скорость реакции равна

$$v_1 = k[X_2][Y_2]^2 = kab^2$$

При увеличении давления в 6 раз концентрация каждого из веществ также увеличивается в 6 раз.

$$v_2 = k(6a)(6b)^2 = 216kab^2 = 216v_1$$

Ответ. Скорость реакции возрастет в 216 раз.

Задача 31. Растворение образца цинка в соляной кислоте при 20 °С заканчивается через 27 мин, а при 40 °С такой же образец металла растворяется за 3 мин. За какое время данный образец цинка растворится при 55 °С?

Решение. Растворение цинка в соляной кислоте описывается уравнением

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Поскольку во всех трех случаях растворяется одинаковое количество цинка, можно считать, что средняя скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции. Следовательно, при нагревании от 20 °С до 40 °С скорость реакции увеличивается в 9 раз (27 : 3). Это означает, что в уравнении Вант-Гоффа

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$$

коэффициент $\gamma = 3$; коэффициент γ показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции v при увеличении температуры T на

10 °C. Далее можно рассчитать скорость реакции при 55 °C. Скорость увеличится в $3^{(55-40)/10} = 5{,}2$ раза, а время реакции при 55 °C составит $3 : 5{,}2 = 0{,}577$ мин, или 34,6 с.

Ответ. 34,6 с.

Задача 32. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях?

а) $CO_2 + C_{(т)} \rightleftarrows 2CO - Q$

б) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI - Q$

Решение. а) Прямая реакция идет с поглощением тепла, поэтому нагревание способствует прямой реакции — равновесие сместится в сторону продуктов. В ходе прямой реакции увеличивается число молекул в газовой фазе, поэтому давление способствует обратной реакции — равновесие смещается к исходным веществам.

б) При нагревании равновесие сместится в сторону продуктов. Давление не влияет на положение равновесия, так как в ходе реакции число молекул в газовой фазе не изменяется.

Задача 33. Обратимая реакция описывается уравнением

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества C. Найдите константу равновесия реакции.

Решение. В реакции

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

образовалось $1{,}5 - 1 = 0{,}5$ моль вещества C, следовательно, вступило в реакцию по 0,5 моль A и B и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия следующие:

$\nu(A) = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$ моль

$\nu(B) = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$ моль

$\nu(C) = 1{,}5$ моль

$\nu(D) = 1 + 0{,}5 = 1{,}5$ моль

Константа равновесия

$$K = \frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]} = \frac{\nu(C)\cdot\nu(D)}{\nu(A)\cdot\nu(B)} = \frac{1{,}5\cdot 1{,}5}{0{,}5\cdot 0{,}5} = 9$$

Ответ. $K = 9$.

Задача 34. 1 моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320 °C, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. Оцените выход продукта реакции в % от теоретического. На

сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Решение. $C_3H_6 + H_2 \rightleftarrows C_3H_8$.

Пусть $\nu(C_3H_6) = x$, $\nu(H_2) = 1 - x$, тогда масса смеси равна

$$42x + 2(1 - x) = 2 \cdot 15 = 30$$

Откуда $x = 0{,}7$, т. е. $\nu(C_3H_6) = 0{,}7$, $\nu(H_2) = 0{,}3$.

Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме благодаря уменьшению на 25% числа молей в результате реакции. Пусть y моль H_2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось:

$$\nu(C_3H_6) = 0{,}7 - y$$

$$\nu(H_2) = 0{,}3 - y$$

$$\nu(C_3H_8) = y,\ \nu_{общ} = 0{,}75 = (0{,}7 - y) + (0{,}3 - y) + y$$

Откуда $y = 0{,}25$ (моль). Теоретический выход составляет 0,3 моль C_3H_8. Водород H_2 в недостатке, поэтому выход составляет $0{,}25/0{,}3 = 0{,}833 = 83{,}3\%$. Константа равновесия при данных условиях

$$K = \frac{\nu(C_3H_8)}{\nu(C_3H_6) \cdot \nu(H_2)} = \frac{0{,}25}{0{,}45 \cdot 0{,}05} = 11{,}1$$

2) Пусть во втором случае $\nu(C_3H_6) = a$, $\nu(H_2) = 1 - a$. Тогда масса смеси равна

$$42a + 2(1 - a) = 2 \cdot 16 = 32$$

Откуда $a = 0{,}75$, т. е. $\nu(C_3H_6) = 0{,}75$, $\nu(H_2) = 0{,}25$. Пусть в реакцию вступило b моль H_2. Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия:

$$K = \frac{\nu(C_3H_8)}{\nu(C_3H_6) \cdot \nu(H_2)} = \frac{b}{(0{,}75 - b) \cdot (0{,}25 - b)} = 11{,}1$$

Получили квадратное уравнение. Из двух корней этого уравнения выбираем тот, который удовлетворяет условию: $0 < b < 0{,}25$, т. е. $b = 0{,}214$.

По окончании реакции количество веществ (общее число молей) составляет

$$\nu_{общ} = (0{,}75 - 0{,}214) + (0{,}25 - 0{,}214) + 0{,}214 = 0{,}786$$

т. е. уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.

Ответ. Выход C_3H_8 83,3%. Давление уменьшится на 21,4%.

Задачи для самостоятельного решения

167. Приведите пример термохимического уравнения.

168. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне 333,9 кДж/моль. Чему равна теплота образования озона из кислорода при стандартных условиях?

169. От каких факторов зависит скорость а) гомогенной; б) гетерогенной химической реакции?

170. Приведите пример кинетического уравнения.

171. В результате реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, а в результате другой реакции в тех же условиях — 3,4 г фосфина. Одинаковые ли скорости этих реакций? Ответ поясните.

172. Определите среднюю скорость реакции $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, если молярная концентрация через 80 с после начала реакции воды была 0,24 моль/л, а через 2 мин 07 с стала 0,28 моль/л.

173. Как изменится скорость образования оксида азота(IV) по реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

174. При повышении температуры от 0 до 60 °С скорость реакции увеличивается в 2,5 раза на каждые 10 °С. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 20 до 45 °С?

175. Как действует катализатор на химическое равновесие?

176. Как влияет повышение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях?

а) $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl + Q$

б) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI - Q$

177. Как влияет увеличение давления на состояние равновесия в следующих реакциях?

а) $H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2HBr$

б) $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$

в) $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$

178. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону образования продуктов в реакциях?

а) $CO_{2(г)} + C_{(т)} \rightleftarrows 2CO_{(г)} - 72{,}6$ кДж

б) $Fe_2O_{3(т)} + 3H_{2(г)} \rightleftarrows 2Fe_{(т)} + 3H_2O_{(г)} - 89{,}6$ кДж

в) $H_{2(г)} + S_{(ж)} \rightleftarrows H_2S_{(г)} + 20{,}9$ кДж

179. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$, если в состоянии равновесия концентрации веществ следующие: $[CO] = 0{,}16$ моль/л, $[H_2O] = [CO_2] = [H_2] = 0{,}32$ моль/л.

180. При сгорании 2 моль этилена в кислороде выделилось 2822 кДж теплоты. Определите теплоту образования этилена, если стан-

дартные теплоты образования CO_2 и H_2O равны 393 кДж/моль и 286 кДж/моль соответственно.

181. Растворение образца железа в серной кислоте при 20 °С заканчивается через 15 мин, а при 30 °С такой же образец металла растворяется за 6 мин. За какое время данный образец железа растворится при 35 °С?

182. При увеличении температуры от 0 до 13 °С скорость реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

183. В каком случае скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 0 до 11 °С или при нагревании от 11 до 22 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

184. Для каких реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры?

а) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$

б) $CO_2 + C_{(т)} \rightleftarrows 2CO - Q$

в) $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 + Q$

г) $CO + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$

185. Равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ устанавливается при следующих концентрациях веществ: $[N_2] = 0{,}01$ моль/л, $[H_2] = 2{,}0$ моль/л, $[NH_3] = 0{,}4$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

186. В 0,2 М растворе фосфористой кислоты H_3PO_3 концентрация ионов H^+ равна 0,05 моль/л. Вычислите константу диссоциации H_3PO_3, предполагая, что второй протон не отщепляется.

187. Обратимая реакция описывается уравнением $A + B \rightleftarrows 2C$. Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Найдите константу равновесия.

188. Даны три уравнения реакций:

$H_{2(г)} + {}^1/_2\,O_{2(г)} = H_2O_{(ж)} + 68{,}3$ ккал

$CaO_{(т)} + H_2O_{(ж)} = Ca^{2+}_{(водн)} + 2OH^-_{(водн)} + 19{,}5$ ккал

$Ca_{(т)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca^{2+}_{(водн)} + 2OH^-_{(водн)} + H_{2(г)} + 109$ ккал

Определите тепловой эффект реакции

$Ca_{(т)} + {}^1/_2\,O_{2(г)} = CaO_{(т)} + Q$

189. Как известно, высокотемпературное пламя ацетилено-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метано-кислородной горелки? Рассчитайте, в какой из двух указанных горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4, C_2H_2, CO_2 и H_2O (кДж/моль): 75, −230, 393, 286 соответственно.

190. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки

металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты и создается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять, чтобы в процессе алюмотермии выделилось 665,3 кДж теплоты. Теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 1117 кДж/моль и 1670 кДж/моль соответственно.

191. При сжигании паров этанола в кислороде выделилось 494,2 кДж теплоты и осталось 19,7 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 101,3 кПа и температуре 27 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода(IV), паров воды и паров этанола составляют 393,5 кДж/моль, 241,8 кДж/моль и 277,0 кДж/моль соответственно.

192. Два вещества с молярной массой M_1 и M_2 ($M_1 > M_2$) имеют молярные теплоты сгорания Q_1 и Q_2 ($Q_1 > Q_2$) соответственно. Изобразите графически зависимость теплоты сгорания 1 моль смеси этих веществ: а) от мольной доли первого вещества, б) от массовой доли первого вещества.

193. 48 г минерала, содержащего 46,7% железа и 53,3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18,1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждой из этих реакций (реакции проводились при постоянной температуре)? Теплоты образования при данной температуре равны: сульфид железа 174 кДж/моль, оксид железа(III) 824 кДж/моль, оксид серы(IV) 297 кДж/моль, оксид алюминия 1675 кДж/моль?

194. Кинетические измерения показали, что скорость реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ описывается уравнением

$$v = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$$

Определите, в каком молярном отношении надо ввести NO и O_2 в реакцию при постоянном общем давлении, чтобы скорость реакции была максимальной.

195. Дана схема превращений

$A \rightarrow B \rightleftarrows C$

которая описывает образование тиомочевины и изотиомочевины при нагревании роданида аммония. Концентрации веществ в начальный момент равны: [A] = a моль/л, [B] = [C] = 0. Для последней реакции константа равновесия $K > 1$. Изобразите на одном графике качественные зависимости изменения концентраций всех веществ во времени.

196. Рассчитайте равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции

$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$

Исходные концентрации: [CO] = 0,1 моль/л, [H_2O] = 0,4 моль/л; при данной температуре константа равновесия $K = 1$.

197. Концентрация аммиака в замкнутом сосуде при 0 °С равна 1 моль/л. При нагревании до 546 °С давление в сосуде увеличилось в 3,3 раза. Определите константу равновесия для реакции разложения аммиака при 546 °С.

198. Как изменится массовая доля хлорида калия в насыщенном водном растворе, находящемся в равновесии с кристаллами соли: а) при повышении температуры; б) при повышении давления; в) при введении в раствор твердого нитрата калия? В насыщенном при 10 °С растворе KCl массовая доля соли составляет 23,8%. Плотности насыщенного раствора, кристаллов соли и воды 1,16, 1,99 и 0,999 г/см^3 соответственно. Образование 100 мл насыщенного раствора из кристаллов и воды сопровождается поглощением 1,6 кДж теплоты.

199. При нагревании до некоторой температуры 36 г уксусной кислоты и 7,36 г 100%-го этанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Эта смесь при действии на нее избытка раствора хлорида бария образует 4,66 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната калия выделяется 12,1 л оксида углерода(IV) (при н. у.). Найдите количество (моль) сложного эфира в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 150 г уксусной кислоты и 200 мл 90%-го этанола (плотность 0,82 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

200. 1 моль смеси этилена с водородом, плотность по водороду которой 9, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 350 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 20%. Рассчитайте выход реакции (в % от теоретического). На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси этилена с водородом, имеющей плотность по водороду 10?

Глава 6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 6.1. Как происходит растворение веществ в различных растворителях? Классификация растворов

Раствор — это *гомогенная система, содержащая не менее двух веществ*. Существуют растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидких растворителях, а также однородные смеси (растворы) твердых, жидких и газообразных веществ. Как правило, вещество, взятое в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, — растворенным веществом.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразный раствор — это прежде всего воздух, а также другие смеси газов.

К *жидким растворам* относят гомогенные смеси газов, жидкостей и твердых тел с жидкостями.

Твердые растворы представлены сплавами, а также стеклами.

На практике большое значение имеют жидкие растворы (смеси жидкостей, где растворитель — жидкость). Из неорганических веществ самый распространенный растворитель — вода. Из органических веществ в качестве растворителей применяют метанол, этанол, диэтиловый эфир, ацетон, бензол, четыреххлористый углерод и другие.

Под действием хаотически движущихся частиц растворителя частицы (ионы или молекулы) растворяемого вещества переходят в раствор, образуя благодаря беспорядочному движению частиц качественно новую однородную (*гомогенную*) систему. *Растворимость в разных растворителях — характеристическое свойство вещества*. Одни вещества могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях (вода и спирт), другие имеют ограниченную растворимость (хлорид натрия и вода).

Рассмотрим растворение твердого вещества в жидкости. В рамках молекулярно-кинетической теории при внесении твердой по-

варенной соли в растворитель (например, в воду) ионы Na^+ и Cl^-, находящиеся на поверхности, взаимодействуя с растворителем (с молекулами и другими частицами растворителя), могут отрываться и переходить в раствор. После удаления поверхностного слоя процесс распространяется на следующие слои твердого вещества. Так постепенно частицы переходят из кристалла в раствор. Разрушение ионных кристаллов NaCl в воде, состоящей из полярных молекул, показано на рисунке 6.1.

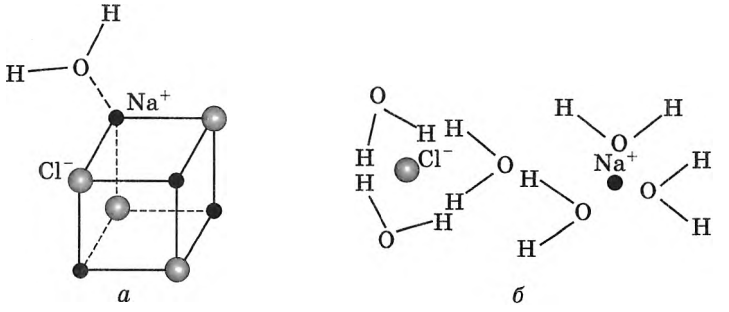


Рис. 6.1. Разрушение кристаллической решетки NaCl в воде. *а* — атака молекул растворителя; *б* — ионы в растворе

Частицы, перешедшие в раствор, распределяются благодаря диффузии по всему объему растворителя. В то же время по мере увеличения концентрации частицы (ионы, молекулы), находящиеся в непрерывном движении, при столкновении с твердой поверхностью еще не растворившегося твердого вещества могут задерживаться на ней, т. е. растворение всегда сопровождается *обратным* процессом — *кристаллизацией*. Может наступить такой момент, когда одновременно из раствора выделяется столько же частиц (ионов, молекул), сколько их переходит в раствор, т. е. наступает *равновесие*.

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют **насыщенным**, а раствор, в котором еще можно дополнительно растворить некоторое количество данного вещества, — **ненасыщенным**.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное (для данных условий) количество растворенного вещества. Концентрация вещества в насыщенном растворе — величина постоянная при данных условиях (температура, растворитель), она характеризует *растворимость вещества*; подробнее см. § 6.4.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе при данных условиях, называют **пересыщенным**. Это *неустойчивые*, *неравновесные системы*, которые

самопроизвольно переходят в равновесное состояние, и при выделении в твердом виде избытка растворенного вещества раствор становится насыщенным.

Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с *разбавленным* и *концентрированным*. **Разбавленные растворы** — растворы с небольшим содержанием растворенного вещества; **концентрированные растворы** — растворы с высоким содержанием растворенного вещества. Необходимо подчеркнуть, что понятия разбавленный и концентрированный растворы относительные и основаны на качественной оценке соотношения количеств растворенного вещества и растворителя в растворе (иногда раствор называют крепким и слабым в том же смысле). Можно сказать, что эти определения возникли из практической необходимости. Так, говорят, что раствор серной кислоты H_2SO_4 концентрированный (крепкий) или разбавленный (слабый), но, при какой концентрации раствор серной кислоты нужно считать концентрированным, а при какой разбавленным, точно не определено.

При сравнении растворимости различных веществ видно, что в случае малорастворимых веществ насыщенные растворы разбавленные, в случае хорошо растворимых веществ их ненасыщенные растворы могут быть довольно концентрированными.

Например, при 20 °С в 100 г воды растворяется 0,00013 г карбоната кальция $CaCO_3$. Раствор $CaCO_3$ при этих условиях насыщенный, но весьма разбавленный (его концентрация очень мала). Но вот пример. Раствор 30 г поваренной соли в 100 г воды при 20 °С ненасыщенный, но концентрированный (растворимость NaCl при 20 °С 35,8 г в 100 г воды).

В заключение отметим, что здесь и далее (кроме § 6.8) речь пойдет об **истинных растворах**. Частицы, из которых состоят такие растворы, настолько малы, что их нельзя увидеть; это атомы, молекулы или ионы, их диаметр обычно не превышает 5 нм ($5 \cdot 10^{-9}$ м).

И последнее о классификации растворов. В зависимости от того, электронейтральные или заряженные частицы присутствуют в растворе, растворы могут быть **молекулярными** (это *растворы неэлектролитов*) и **ионными** (*растворы электролитов*). Характерное свойство растворов электролитов — электропроводность (они проводят электрический ток).

§ 6.2. Идеальные и реальные растворы. Растворение как физико-химический процесс

Известны две теории растворов: физическая и химическая.

Физическая теория растворов была предложена Якобом Г. Вант-Гоффом (1885 г.) и Сванте А. Аррениусом (1883 г.). Согласно этой теории, растворитель рассматривают как химически индифферентную среду, в которой равномерно распределены частицы (молекулы, ионы)

растворенного вещества. При этом предполагается отсутствие межмолекулярного взаимодействия как между частицами растворенного вещества, так и между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Частицы растворенного вещества равномерно распределяются путем диффузии во всем объеме растворителя.

Как выяснилось впоследствии, физическая теория удовлетворительно описывает свойства лишь *идеальных* растворов, в которых частицы растворителя и частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют между собой. Примерами идеальных растворов служат многие *смеси газов*.

Не реагирующие между собой газы смешиваются в любых соотношениях. Смеси газов, как и индивидуальные газы, подчиняются газовым законам. Физические свойства газовой смеси (плотность, теплоемкость, давление и т. д.) *аддитивны* (*addition* — сложение) и их можно найти расчетным путем, зная состав смеси и их свойства.

Например, по закону Дальтона (1800 г.) *общее давление $p_{общ}$ газовой смеси равно сумме парциальных давлений p_1, p_2, ... , p_n ее компонентов*:

$$p_{общ} = p_1 + p_2 + \ldots + p_n \qquad (6.1)$$

Парциальным давлением данного газа в смеси называют давление, которое производил бы газ, если бы он занимал весь объем смеси.

Химическая, или **сольватная**, **теория** растворов предложена Д. И. Менделеевым (1887 г.). Менделеев, посвятивший исследованиям растворов более 40 лет, первым указал, что в *реальном растворе* могут существовать не только частицы растворенного вещества и растворителя (примеры таких растворов — растворы H_2, O_2, N_2 в воде, парафинов в жидких углеводородах).

Суть химической теории растворов состоит в том, что между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя происходит взаимодействие, в результате чего образуются нестабильные соединения переменного состава, называемые *сольватами* или *гидратами*, если растворителем служит вода. При образовании сольватов главную роль играют непрочные межмолекулярные силы, в частности водородные связи. Так, рассматривая механизм растворения вещества на примере растворения NaCl в воде (см. § 6.1), мы показали, что положительные и отрицательные ионы, из которых состоит кристаллическая решетка NaCl, могут, согласно законам электростатического взаимодействия, притягивать или отталкивать полярные молекулы растворителя. Например, положительно заряженные ионы Na^+ могут быть окружены полярными молекулами воды (образуются гидратированные ионы), отрицательно заряженные ионы Cl^- также могут взаимодействовать с молекулами полярного растворителя, но ориентация диполей воды вокруг ионов Cl^- отличается от ориентации вокруг ионов Na^+ (см. рис. 6.1).

Кроме того, часто растворяемое вещество может вступать в химическую реакцию с растворителем; например, хлор, растворяясь в воде, реагирует с ней. Раствор хлора в воде называют хлорной водой:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$$

В растворе аммиака в воде одновременно присутствуют и молекулы аммиака и гидроксида аммония (точнее, гидрат аммиака):

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (6.2)$$

Как правило, при растворении веществ поглощается или выделяется тепло и происходит изменение объема раствора. Объясняется это тем, что при растворении вещества происходят два процесса: разрушение структуры растворяемого вещества и взаимодействие растворителя с растворенным веществом. Оба этих процесса сопровождаются различными изменениями энергии системы растворитель — растворенное вещество. При разрушении структуры растворяемого вещества энергия затрачивается, тогда как при взаимодействии частиц растворителя с частицами растворенного вещества происходит выделение энергии. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов *суммарный процесс растворения вещества может быть эндотермическим или экзотермическим*. Тепловые эффекты при растворении веществ различны. Так, при растворении серной кислоты в воде выделяется значительное количество теплоты, аналогичный эффект наблюдается при растворении в воде безводного сульфата меди (это экзотермические процессы). При растворении в воде нитрата калия или нитрата аммония температура раствора резко понижается (эндотермические процессы), а при растворении в воде хлорида натрия температура раствора практически не изменяется.

Исследование растворов различными методами показало, что в водных растворах растворенное вещество образует с молекулами воды *гидраты. В случае сульфата меди(II)* присутствие гидратов легко обнаружить по изменению цвета: *безводный сульфат меди белого цвета, растворяясь в воде, образует раствор синего цвета.*

Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении вещества из раствора входит в состав кристаллов. *Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду*, называют **кристаллогидратами**; вода, входящая в структуру таких кристаллов, называется *кристаллизационной*. В записи формулы кристаллогидрата обычно указывают число молекул кристаллизационной воды, формула кристаллогидрата сульфата меди(II) (медного купороса) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Как и раствор сульфата меди(II), *кристаллогидрат* (*медный купорос*) *имеет синий цвет.*

Некоторые соли образуют кристаллогидраты различного состава. Например, для хлорида кобальта известно несколько кристаллогидратов $CoCl_2 \cdot xH_2O$, где x может принимать разные значения: 6, 4, 2, 1. В зависимости от числа молекул кристаллизационной воды

соли кобальта окрашены в разные цвета: водный раствор $CoCl_2$ розово-красный (гидратированные ионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$), кристаллогидрат $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ также розово-красного цвета; кристаллические вещества: $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ красный, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ сине-фиолетовый, $CoCl_2 \cdot H_2O$ темно-синий, безводная соль $CoCl_2$ бледно-синяя.

Таким образом, *растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и смесями*. С одной стороны, растворы, как и химические соединения, однородны. Образование растворов сопровождается, как правило, тепловым эффектом, что свидетельствует о взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. С другой стороны, в растворах *не* соблюдается *стехиометрическое* соотношение между количеством растворенного вещества и количеством растворителя, т. е. растворы *не* подчиняются закону постоянства состава; кроме того, они могут быть разделены на компоненты физическими методами (например, при упаривании раствора хлорида натрия можно выделить кристаллы NaCl, а путем охлаждения водяных паров — воду H_2O).

§ 6.3. Зависимость растворимости различных веществ от природы растворителя, температуры и давления

Количественной мерой *способности вещества растворяться* в данном растворителе при данных условиях служит *концентрация насыщенного раствора*, т. е. растворимость (см. § 6.1). Растворимость веществ в различных растворителях, например в воде, может изменяться в широких пределах. Если *в 100 г воды* при комнатной температуре растворяется *более 10 г вещества*, такое вещество принято называть *хорошо (легко) растворимым*, если *менее 1 г вещества — малорастворимым*; наконец, вещество считается практически *нерастворимым*, если в 100 г воды растворяется *менее 0,1 г вещества*. К хорошо растворимым веществам относятся поваренная соль (при 20 °С в 100 г воды растворяется 35,8 г NaCl), медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (20,7 г), аммиак NH_3 (67,9 г). Малорастворимые вещества — гипс $CaSO_4$ (0,195 г), гашеная известь $Ca(OH)_2$ (0,165 г). Практически нерастворимые — сульфат бария $BaSO_4$ (0,00023 г), хлорид серебра AgCl (0,00015 г), карбонат кальция $CaCO_3$ (0,00013 г). *Абсолютно нерастворимых веществ не существует.*

От чего же зависит растворимость веществ? В общем случае на растворимость веществ оказывают влияние *природа растворяемого вещества и растворителя, температура, давление.*

Влияние природы вещества на растворимость. Известно, например, что молекулярные кристаллы, построенные из молекул с ковалентным неполярным типом связи (сера и др.), практически не-

растворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки не компенсируется энергией сольватации.

В настоящее время теория растворов еще не разработана в такой степени, чтобы можно было определить свойства раствора по свойствам его компонентов и составу.

Очень давно опытным путем установлено правило, согласно которому *подобное растворяется в подобном*. Так, вещества ионной природы (соли, щелочи) и полярные вещества (спирты, альдегиды) хорошо растворяются в полярных растворителях, например в воде. Растворимость же кислорода в бензоле на порядок выше, чем в воде, так как молекулы O_2 и C_6H_6 неполярны.

Растворимость газов в жидкостях может меняться в очень широких пределах. Так, например, в 100 объемах воды при 20 °С растворяется 1,54 объема азота, 2 объема водорода, 2,3 объема оксида углерода(II), 3 объема кислорода, 88 объемов оксида углерода(IV). В этих же условиях в 1 объеме воды растворяется более 400 объемов хлороводорода и более 700 объемов аммиака. Высокую растворимость аммиака в воде объясняют химическим взаимодействием с водой (см. уравнение (6.2)), а хлороводорода — его диссоциацией на ионы под действием диполей воды. Влияние природы растворителя можно проиллюстрировать следующим примером: при 0 °С и давлении 1 атм в 100 г воды растворяется 89,5 г NH_3, в метиловом спирте он растворяется в количестве 42 г, в этиловом — только 25 г.

Растворимость жидкостей в жидкостях очень сложным образом зависит от их природы. Можно выделить три типа жидкостей, различающихся способностью к взаимному растворению.

1) Практически несмешиваемые жидкости, т. е. *не способные к образованию взаимных растворов* (например, H_2O и Hg, H_2O и C_6H_6).
2) Жидкости, смешиваемые в любых соотношениях, т. е. с *неограниченной взаимной растворимостью* (например, H_2O и C_2H_5OH, H_2O и CH_3COOH).
3) Жидкости с *ограниченной взаимной растворимостью* (H_2O и $C_2H_5OC_2H_5$, H_2O и $C_6H_5NH_2$). Например, в воде растворяется очень небольшие количества диэтилового эфира ($C_2H_5OC_2H_5$). При добавлении к воде больших количеств эфира образуются два слоя (две фазы): верхний — эфирный и нижний — водный. Верхний слой представляет собой насыщенный раствор воды в эфире и содержит 1,2% воды и 98,8% эфира, нижний слой — насыщенный раствор эфира (6,5%) в воде (93,5%).

Растворимость твердых веществ в жидкостях в первую очередь определяется природой химических связей в их кристаллических решетках. Выше уже было отмечено, что молекулярные (или атомные) кристаллы, структурными единицами которых являются атомы или молекулы с ковалентным неполярным типом связи, практически нерастворимы в воде (например, графит, алмаз, сера,

кристаллический иод и другие вещества, см. § 4.4). Влияние природы химических связей можно проиллюстрировать на ряде известных веществ.

Так, натриевые соли муравьиной и уксусной кислот очень хорошо растворимы в воде, мыла — соли стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот — растворимы в воде в очень незначительной степени.

Растворимость фенола в воде мала (C_6H_5OH — полярная молекула, но в ней большая углеводородная часть). Но фенолят натрия C_6H_5ONa — ионное соединение, и, хотя в анионе $C_6H_5O^-$ тот же углеводородный остаток, что и в феноле, растворимость фенолята много выше растворимости фенола. Очень характерно ведет себя кристаллический хлорид фениламмония $C_6H_5NH_3Cl$ (органическая соль с полярной связью) в полярной воде, где эта соль хорошо растворима, и в неполярном бензоле — практически нерастворима.

Растворимость неорганических солей в воде может быть совершенно разной. Так, все соли азотистой и азотной кислот хорошо растворимы в воде, большинство хлоридов, бромидов и иодидов также хорошо растворимы в воде. Средние соли угольной кислоты, за исключением солей аммония и щелочных металлов, нерастворимы в воде, а все гидрокарбонаты растворимы. Из сульфатов нерастворимы или малорастворимы в воде соли щелочноземельных металлов, серебра и свинца. Среди фосфатов растворимы в воде соли аммония, натрия и калия. Вообще большинство солей аммония и щелочных металлов в воде растворимы.

Все сказанное выше наглядно иллюстрирует таблица растворимости кислот, оснований и солей в воде, приведенная на форзаце в конце книги. *Обязательно проанализируйте эту таблицу после изучения данного раздела.*

Влияние температуры на растворимость газов, жидкостей и твердых веществ. *С повышением температуры растворимость почти всех твердых веществ увеличивается*, однако у каждого вещества растворимость с температурой изменяется по-разному. На рисунке 6.2 приведено несколько характерных кривых растворимости солей. С повышением температуры растворимость $NaNO_3$ или KNO_3 быстро увеличивается, растворимость же поваренной соли лишь незначительно изменяется.

Отметим также, что растворимость некоторых (очень немногих) веществ, например глауберовой соли (рис. 6.3), гипса, гашеной извести (рис. 6.4), с повышением температуры уменьшается, причем кривая растворимости глауберовой соли (см. рис. 6.3) имеет сложный вид: растворимость резко увеличивается до 32 °С, при 32 °С происходит резкий излом, после чего кривая плавно идет вниз; глауберова соль имеет максимальную растворимость при 32 °С.

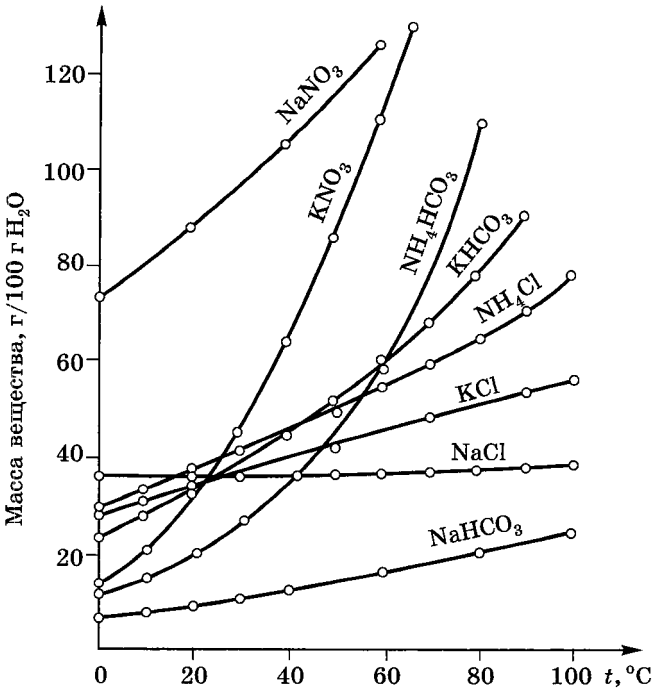


Рис. 6.2. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

Как и растворимость твердых веществ, в большинстве случаев *взаимная растворимость жидкостей увеличивается с повышением температуры*. Очень сложный характер носит температурная зависимость растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей: при более низких или более высоких температурах они могут смешиваться в любых соотношениях.

Температура, выше или ниже которой жидкости смешиваются между собой в любых соотношениях, называется ***критической температурой растворения.***

В отличие от большинства твердых веществ растворимость газов почти во всех жидкостях с повышением температуры уменьшается (табл. 6.1). Если оставить в теплом помещении стакан с холодной водой, через некоторое время на внутренних стенках стакана появляются пузырьки воздуха. Объясняется это тем, что скорость отрыва молекул растворенного газа от жидкости значительно увеличивается с повышением температуры; скорость же, с которой молекулы газа возвращаются к поверхности жидкости и растворяются в ней, практически не изменяется.

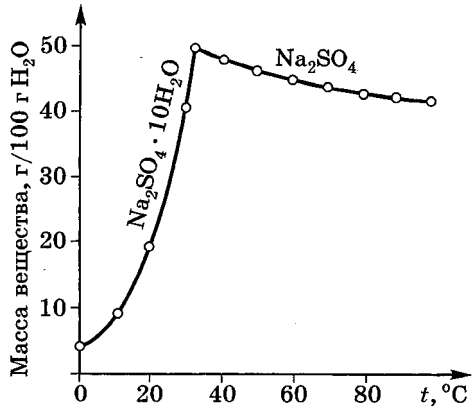


Рис. 6.3. Диаграмма растворимости сульфата натрия в воде

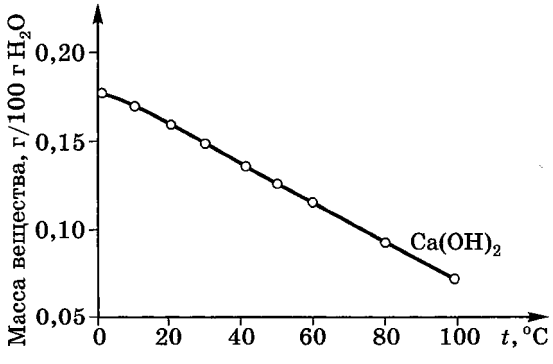


Рис. 6.4. Диаграмма растворимости гашеной извести в воде

Таблица 6.1

Растворимость некоторых газов в воде при различных температурах (л газа (н. у.) в 1 л воды)

Газ	Температура, °C			
	0	20	40	60
N_2	0,024	0,016	0,012	0,01
O_2	0,049	0,031	0,023	0,019
CO_2	1,713	0,878	0,53	0,36
Cl_2	4,6	2,3	1,48	1,24
NH_3	1176	702	405	214
HCl	525	440	390	340

Влияние давления на растворимость. В отличие от твердых веществ и жидкостей *на растворимость газов очень сильно влияет давление*. Действительно, при данной температуре и данном давлении газ растворяется в жидкости до тех пор, пока скорость, с которой молекулы газа покидают поверхность жидкости, и скорость, с которой молекулы газа проникают в жидкость, не станут равными. Устанавливается состояние равновесия — жидкость насыщена газом. Если же увеличить давление газа, например, в 2 раза, во столько же раз увеличится концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось равновесие, концентрация растворенных молекул газа, очевидно, тоже должна увеличиться в 2 раза.

В общем виде зависимость растворимости газов от давления выражает *закон Генри*.

При постоянной температуре растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C(\text{X}) = K_{\text{г}} \cdot p(\text{X}) \qquad (6.3)$$

где $C(\text{X})$ — концентрация газа X в насыщенном растворе, моль/л; $K_{\text{г}}$ — постоянная Генри для газа X, моль $\cdot$ л$^{-1}$ $\cdot$ Па$^{-1}$; $p(\text{X})$ — давление газа X над раствором, Па.

Закону Генри строго подчиняются только газы с небольшой растворимостью в данном растворителе, если они не вступают в химическое взаимодействие с растворителем. Для таких газов зависимость (6.3) справедлива вплоть до давления 1 атм с точностью 1–3%.

В свое время Дальтон показал, что растворимость индивидуальных газов, находящихся в смеси с другими, прямо пропорциональна их парциальным давлениям, а не общему давлению смеси. Например, растворимость кислорода в воде примерно вдвое больше, чем растворимость азота (см. табл. 6.1), и, следовательно, вода в контакте с воздухом обогащается кислородом по сравнению с составом атмосферного воздуха.

Если считать, что атмосферный воздух содержит 20% (по об.) кислорода и 80% азота, при атмосферном давлении 1 атм парциальное давление кислорода составит 0,2 атм, азота — 0,8 атм. При нормальном давлении и температуре 20 °С в 100 г воды растворяется 3,1 мл кислорода и 1,64 мл азота. Следовательно, при давлении 0,2 атм в воде растворится $3{,}1 \cdot 0{,}2 = 0{,}62$ мл кислорода (давление 1 атм); азота же $1{,}64 \cdot 0{,}8 = 1{,}312$ мл (давление 0,8 атм). Таким образом, растворенный в воде воздух имеет состав $0{,}62/(1{,}312 + 0{,}62) \cdot 100 \approx 32\%$ кислорода, т. е. в нем значительно больше кислорода, чем в атмосферном воздухе.

Взаимное влияние веществ в растворе. В заключение отметим, что *обычно растворимость газов в растворах ниже, чем их растворимость в чистой воде.* На растворимость газов в водном растворе сильно влияют электролиты. Впервые это установил выдающийся русский физиолог И. М. Сеченов. Так, растворимость хлора в водном растворе NaCl значительно меньше, чем в чистой воде, причем растворимость хлора сильно уменьшается с повышением концентрации соли в растворе (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Растворимость Cl_2 в чистой воде и в водных растворах NaCl при 25 °C

Содержание NaCl, моль/л	Растворимость Cl_2, моль/л
0	0,0923
0,998	0,0580
2,991	0,0416
3,989	0,0360
4,989	0,0309

Уменьшение растворимости газов в растворах электролитов обусловлено гидратацией ионов, что влечет за собой уменьшение концентрации свободных молекул воды. Те молекулы воды, которые связаны ионами электролита, уже не могут служить растворителем для других веществ.

§ 6.4. Способы выражения концентрации растворов

Количественный состав раствора чаще всего указывают с помощью *концентрации*, т. е. содержанием растворенного вещества (в определенных единицах) в единице массы или объема ратсвора.

Договоримся об обозначениях: растворенное вещество — X, растворитель — S.

Концентрацию раствора выражают, как правило, в массовых или мольных долях и молярной концентрацией (молярностью).

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Для бинарного раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(X) + m(S)} = \frac{m(X)}{m} \qquad (6.4)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества X; $m(X)$ — масса растворенного вещества X, г; $m(S)$ — масса растворителя S, г; $m = [m(X) + m(S)]$ — масса раствора, г.

Массовую долю выражают в *долях единицы* или в *процентах* (например: $\omega = 0{,}01$ или $\omega = 1\%$).

Молярная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C(X) = \frac{\nu(X)}{V} \qquad (6.5)$$

где $C(X)$ — молярная концентрация растворенного вещества X, моль/л; $\nu(X)$ — количество растворенного вещества X, моль; V — объем раствора, л.

Как следует из формулы (6.5), *размерность молярной концентрации — моль/л*. Эту размерность иногда обозначают одной буквой М (например, 2 М NaOH — это раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/л).

Мольная доля растворенного вещества — безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\nu(X) + \nu(S)} \qquad (6.6)$$

где $N(X)$ — мольная доля растворенного вещества X; $\nu(X)$ — количество растворенного вещества X, моль; $\nu(S)$ — количество растворителя S, моль.

Сумма мольных долей растворенного вещества и растворителя равна 1.

$$N(X) + N(S) = 1 \qquad (6.7)$$

При решении многих задач полезно переходить от молярной концентрации к массовой доле, мольной доле и т. д. Молярная концентрация и массовая доля связаны следующими соотношениями:

$$C(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho}{M(X)} \qquad (6.8)$$

$$\omega(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{10 \cdot \rho} \qquad (6.9)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества, выраженная в %; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль; $\rho = \frac{m}{1000\,V}$ — плотность раствора, г/мл.

Часто концентрацию *насыщенного* раствора, наряду с перечисленными выше характеристиками, выражают через так называе-

мый *коэффициент растворимости*, или просто *растворимость*, вещества. Отношение массы вещества, образующего *насыщенный* раствор при данной температуре, к массе растворителя называют **коэффициентом растворимости:**

$$k_s = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \qquad (6.10)$$

Растворимость вещества s показывает *максимальную массу вещества*, которая может раствориться в 100 г *растворителя*:

$$s = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100 \qquad (6.11)$$

§ 6.5. Электролиты. Электролитическая диссоциация

Выше было отмечено (§ 6.1), что **растворы электролитов** проводят электрический ток.

Существуют два механизма электропроводности: перенос электронов и перенос ионов. Электронную проводимость имеют металлы. Ионная проводимость присуща многим химическим соединениям ионного строения, например твердые соли или их расплавы, а также многие растворы в водных и неводных растворителях. *По поведению в растворах* вещества принято делить на две группы:

1) вещества, растворы которых обладают ионной проводимостью, — *электролиты*;
2) вещества, растворы которых не обладают ионной проводимостью, — *неэлектролиты*.

К электролитам относятся почти все неорганические кислоты, основания и соли. Неэлектролиты — большинство органических соединений, например спирты и углеводы.

Оказалось, что у растворов электролитов более низкие температуры плавления и более высокие температуры кипения по сравнению с теми же характеристиками чистого растворителя или раствора неэлектролита в этом же растворителе. Для объяснения этих фактов шведский ученый Аррениус в 1887 г. предложил *теорию электролитической диссоциации*.

Под **электролитической диссоциацией** понимают распад молекул электролита в растворе на положительно и отрицательно заряженные ионы — *катионы и анионы*, например уксусная кислота диссоциирует в водном растворе так:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^- \qquad (6.12)$$

Диссоциация электролитов — обратимый процесс, поэтому в уравнениях диссоциации ставят знак обратимости $\rightleftarrows$.

Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Константа диссоциации.

Степенью диссоциации α называют отношение числа молекул $\nu'(x)$, диссоциированных на ионы, к общему числу $\nu(x)$ растворенных молекул.

$$\alpha = \frac{\nu'(x)}{\nu(x)} \qquad (6.13)$$

Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, температуры. Как следует из соотношения (6.13), степень диссоциации вещества может изменяться от 0 до 1, т. е. от отсутствия диссоциации до полной диссоциации. Степень диссоциации часто выражают в процентах. Необходимо подчеркнуть, что *при диссоциации электролита происходит увеличение количества частиц в растворе*. Действительно, если в 1 л раствора находится 1 моль неэлектролита, число частиц в этом растворе равно числу Авогадро, $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$. 1 моль *бинарного электролита*, полностью диссоциирующего на ионы — один катион и один анион, содержит в 2 раза больше частиц по сравнению с раствором неэлектролита такой же концентрации.

Степень диссоциации определяют экспериментальным путем по измерению свойств, которые зависят от концентрации частиц (электрическая проводимость, давление насыщенного пара растворителя над раствором, температура кипения раствора, температура замерзания раствора и т. д.).

В зависимости от степени диссоциации различают слабые и сильные электролиты. К *слабым электролитам* относят вещества, у которых в 0,1 М растворе степень диссоциации менее 3%; если в 0,1 М растворе степень диссоциации больше 30%, такой электролит называют *сильным*. Электролиты, степень диссоциации которых 3–30%, называют электролитами *средней силы*.

К сильным электролитам относятся почти все соли, некоторые кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, $H_2SO_{4(разб)}$) и некоторые основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). К слабым электролитам относится большинство кислот и оснований (H_2S, H_2CO_3, $Al(OH)_3$, $NH_3 \cdot H_2O$).

Степень диссоциации слабого электролита, определенная различными методами (например, по измерению температуры кипения или электропроводности), дает удовлетворительное совпадение. Однако для сильных электролитов определение степени диссоциации различными способами дает разные результаты. Следовательно, рассчитанные по экспериментальным данным величины степени диссоциации не характеризует реальную (истинную) степень диссоциации; таким образом получают кажущиеся величины.

Это обстоятельство, а также ряд других причин привели к тому, что в 20-х гг. XX в. теория Аррениуса была пересмотрена и уточне-

на, в результате чего была предложена новая теория электролитов, учитывающая электростатическое взаимодействие между ионами. Большой вклад в развитие электростатической теории электролитов внес голландский ученый П. Дебай.

По Дебаю, предполагается, что сильные электролиты в разбавленных растворах полностью диссоциированы на ионы, т. е. их степень диссоциации $\alpha = 1$. Однако из экспериментальных данных следует, что, как правило, $\alpha < 1$. Объясняется это тем, что измеряется всегда не истинная, а кажущаяся степень диссоциации.

Например, для некоторого электролита из измерений получено $\alpha = 0{,}7$. Согласно классической теории Аррениуса, в этом растворе 30% молекул не диссоциировано, а 70% молекул образовали свободные, не взаимодействующие друг с другом ионы. Электростатическая теория Дебая объясняет этот факт иначе: если $\alpha = 0{,}7$, сильный электролит полностью диссоциирован на ионы, но ионы «свободны» лишь на 70%, остальные 30% ионов «связаны» электростатическими взаимодействиями.

Для сравнительной оценки силы электролитов в таблице 6.3 приведены кажущиеся степени диссоциации в 0,1 М растворах при 18 °С, т. е. эти данные относятся к строго определенной концентрации раствора при одной и той же температуре. Оказывается, степень диссоциации зависит не только от природы растворителя и растворенного вещества, но в значительной степени также от концентрации раствора и температуры.

Запишем в общем виде уравнение реакции диссоциации электролита АК на катионы K^+ и анионы A^-:

$$AK \rightleftarrows A^- + K^+ \qquad (6.14)$$

Степень диссоциации α в данном случае удобно выражать отношением молярной концентрации образовавшихся ионов $[K^+]$ или $[A^-]$ к *начальной* молярной концентрации электролита $[AK]_0$:

$$\alpha = \frac{[K^+]}{[AK]_0} = \frac{[A^-]}{[AK]_0}$$

Ясно, что с увеличением концентрации раствора степень диссоциации электролита уменьшается, и в общем случае степень диссоциации α электролита не постоянна и не может быть строгой мерой его силы.

Поскольку диссоциация электролита — обратимый равновесный процесс (6.14)[1)], и для прямой (диссоциация молекул на ионы), и

[1)] Формально можно считать, что уравнение (6.14) описывает диссоциацию и сильных, и слабых электролитов. В действительности же оно описывает диссоциацию только слабых электролитов, так как при диссоциации сильных электролитов молекулы в растворе практически отсутствуют.

Таблица 6.3

Кажущиеся степени диссоциации некоторых веществ в водных растворах[a]

Вещество	Формула	α	α, %
Кислоты			
Фтороводородная	HF	0,08	8
Соляная	HCl	0,92	92
Бромоводородная	HBr	0,93	93
Иодоводородная	HI	0,95	95
Серная	H_2SO_4	0,58	58
Фосфорная	H_3PO_4	0,26	26
Сернистая	H_2SO_3	0,20	20
Азотная	HNO_3	0,92	92
Уксусная	CH_3COOH	0,014	1,4
Угольная	H_2CO_3	0,0017	0,17
Сероводородная	H_2S	0,0010	0,1
Основания			
Едкое кали	KOH	0,89	89
Едкий натр	NaOH	0,84	84
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	0,77	77
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	0,013	1,3
Гидроксид аммония	$NH_3 \cdot H_2O$	0,013	1,3
Соли			
Хлорид калия	KCl	0,86	86
Хлорид натрия	NaCl	0,84	84
Хлорид аммония	NH_4Cl	0,85	85
Сульфат магния	$MgSO_4$	0,45	45

[a] Для двух- и трехосно́вных кислот данные относятся к первой ступени диссоциации этих кислот.

для обратной реакций (ассоциация, т. е. соединение, ионов в молекулы) можно написать уравнения скорости:

$$v_1 = k_1 \cdot [AK]$$
$$v_2 = k_2 \cdot [A^-] \cdot [K^+]$$

Скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), и, следовательно, применив закон действующих масс, получим константу равновесия, называемую для реакций диссоциации *константой диссоциации*:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]} \qquad (6.15)$$

Константа K зависит от природы растворителя и от температуры и не зависит от концентрации растворов.

Таким образом, из уравнения (6.15) видно, что чем больше недиссоциированных молекул, тем меньше константа диссоциации K; чем меньше недиссоциированных молекул, тем больше K. Следовательно, константа диссоциации более точно характеризует силу электролита, чем степень диссоциации.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато — вначале от молекулы отщепляется один ион, затем другой и т. д. Каждая ступень диссоциации характеризуется своим значением константы диссоциации.

При диссоциации многоосновных кислот легче отщепляется первый протон, каждый последующий ион водорода отщепляется уже труднее, так как возрастает заряд аниона, притяжение которого приходится преодолевать отщепляющемуся протону.

Например, запишем уравнение электролитической диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 по стадиям:

$$H_3PO_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + H_2PO_4^- \qquad (I)$$

$$H_2PO_4^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} H^+ + HPO_4^{2-} \qquad (II)$$

$$HPO_4^{2-} \overset{K_3}{\rightleftarrows} H^+ + PO_4^{3-} \qquad (III)$$

Согласно изложенной выше теории, следует ожидать, что константы диссоциации ортофосфорной кислоты на каждой из стадий должны существенно различаться, причем $K_1 > K_2 > K_3$ (т. е. легкость диссоциации на каждой последующей стадии уменьшается).

И действительно, константа диссоциации ортофосфорной кислоты по *первой стадии*:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}6\cdot10^{-3}$$

по *второй стадии*

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 5{,}9\cdot10^{-8}$$

по *третьей стадии*

$$K_3 = \frac{[H^+]\cdot[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3{,}5\cdot10^{-13}$$

Все данные приведены для 25 °С.

Значения этих констант диссоциации (K_1, K_2, K_3) ясно показывают, почему в растворах ортофосфорной кислоты наряду с недиссоциированными молекулами H_3PO_4 достаточно много ионов $H_2PO_4^-$, очень мало ионов HPO_4^{2-} и ничтожно мало ионов PO_4^{3-}.

По первой ступени диссоциации ортофосфорная кислота — кислота средней силы, по второй — слабая, а по третьей — очень слабая. По второй ступени диссоциации ортофосфорная кислота более слабая, чем угольная; константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени при 25 °С составляет

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}4\cdot10^{-7}$$

По третьей ступени диссоциации HPO_4^{2-} — даже более слабая кислота, чем сероводородная.

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]} = 6{,}0\cdot10^{-8}$$

В таблице 6.4 представлены численные значения констант равновесия некоторых реакций. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-14} до 10^{15}.

Например, реакция

$$Cu_т + 2Ag^+_{(водн)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(водн)} + 2Ag_т \qquad (6.16)$$

характеризуется высоким значением константы равновесия K' (таблица 6.4). Какой вывод отсюда следует? Можно сразу сказать, что если в раствор, содержащий ионы серебра Ag^+, внести металлическую медь, в момент достижения равновесия $[Cu^{2+}] \gg [Ag^+]^2$.

Таблица 6.4

Примеры констант равновесия и констант диссоциации

Уравнение реакции	Константа равновесия	Численное значение K при 25 °С
$Cu_{(т)} + 2Ag^+_{(водн)} \rightleftarrows \rightleftarrows Cu^{2+}_{(водн)} + 2Ag_{(т)}$	$K' = \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$	$2{,}0 \cdot 10^{15}$
$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+_{(водн)} + H_2PO_4^-$	$K_1 = \dfrac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$
$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+_{(водн)} + HPO_4^{2-}$	$K_2 = \dfrac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$
$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+_{(водн)} + PO_4^{3-}$	$K_3 = \dfrac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$3{,}5 \cdot 10^{-13}$
$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+_{(водн)} + OH^-_{(водн)}$	$K' = [H^+][OH]$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$
$CH_3COOH_{(водн)} \rightleftarrows \rightleftarrows H^+_{(водн)} + CH_3COO^-_{(водн)}$	$K = \dfrac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
$AgCl_{(т)} \rightleftarrows Ag^+_{(водн)} + Cl^-_{(водн)}$	$K' = [Ag^+][Cl^-] = ПР$	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$

Напротив, реакция с низким значением K':

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad (6.17)$$

По достижении равновесия в растворе мало ионов Ag^+, т. е. растворяются очень малые количества хлорида серебра.

Обратим особое внимание на выражения для констант равновесия (второй столбец таблицы 6.4). Если концентрации некоторых реагентов существенно не изменяются в процессе реакции, они включены в константу равновесия (в таблице 6.4 такие константы обозначены K').

Например, для реакции (6.16) вместо выражения

$$K = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [Ag]^2}{[Ag^+]^2 \cdot [Cu]}$$

в таблице 6.4 мы находим

$$K' = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = K \cdot \frac{[Cu]}{[Ag]^2}$$

Это объясняется тем, что *концентрации металлов меди и серебра включены в константу равновесия*, поскольку они не изменяются при протекании реакции и не влияют на равновесие.

Объяснение константы равновесия растворения осадка AgCl аналогично. Константу диссоциации малорастворимой соли или гидроксида металла принято называть *произведением растворимости* (обозначается ПР). Понятие ПР рассмотрено в § 6.6.

Для реакции диссоциации воды

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (6.18)$$

в таблице 6.4 приведено выражение

$$K' = [H^+][OH^-] = K\,[H_2O] \qquad (6.19)$$

а не

$$K = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]}$$

Для реакций в водных растворах концентрацию воды можно считать практически постоянной, поэтому $[H_2O]$ включают в константу равновесия.

Ионное произведение воды. pH раствора. По таблице 6.4 найдем, что $K'_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$. Эту константу обозначают K_w — *ионное произведение воды*; численное значение K_w зависит только от температуры.

Согласно реакции (6.18), при диссоциации воды на каждый ион H^+ образуется один ион OH^-, следовательно, в чистой воде концентрации этих ионов одинаковые, $[H^+] = [OH^-]$. Используя ионное произведение воды, находим:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Итак, в чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л. Что происходит при добавлении других веществ? Например, в разбавленном растворе соляной кислоты HCl присутствуют ионы H^+ и Cl^-. Поэтому при добавлении в воду соляной кислоты концентрация ионов H^+ в растворе увеличивается по сравнению с чистой водой. Ионное произведение воды не зависит от концентрации. *В растворе соляной кислоты концентрация* $[OH^-]$ *меньше, чем в чистой воде.*

Напротив, если в воду добавить щелочь, концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. *Концентрации* $[H^+]$ *и* $[OH^-]$ *взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.*

Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов H^+. В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы не писать числа с показателем степени, *кислотность раствора* часто *выражают через отрицательный логарифм концен-*

трации ионов водорода, эту величину называют *водородным показателем* и обозначают pH:

$$pH = -\lg[H^+] \qquad (6.20)$$

Величина pH впервые была введена датским химиком С. Сёренсеном. Буква «p» — начальная от датского слова potenz (степень), «H» — символ водорода.

В кислых растворах pH < 7, в нейтральных pH = 7, в щелочных pH > 7.

Взаимосвязь между константой диссоциации и степенью диссоциации. Пусть в V л раствора содержится 1 моль уксусной кислоты. Обозначим степень диссоциации уксусной кислоты через α. Это означает, что α моль уксусной кислоты распалось на ионы. В молекулярной форме в растворе осталось $(1 - \alpha)$ моль кислоты).

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO$$

$$K = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH^-]}$$

Равновесные концентрации частиц в растворе:

$$[CH_3COO^-] = \alpha/V, \quad [H^+] = \alpha/V, \quad [CH_3COOH] = (1-\alpha)/V$$

Подставим соответствующие выражения в формулу константы диссоциации (6.15).

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot V} \qquad (6.21)$$

Поскольку молярная концентрация $C = 1/V$,

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \qquad (6.22)$$

Формулы (6.21) и (6.22) представляют собой математические выражения *закона разведения В. Оствальда* (1888 г.), согласно которому *константа диссоциации электролита не зависит от разбавления раствора*.

§ 6.6. Ионные уравнения реакций

Электролиты в растворах образуют ионы, и для отражения сущности реакций с участием электролитов часто используют так называемые *ионные уравнения*, которые сразу раскрывают тот важный факт, что в растворах происходят реакции не между молекулами, а между ионами.

Согласно теории диссоциации, в растворах электролитов возможны две ситуации:

1) образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и полностью диссоциирующие на ионы;
2) одно (или несколько) из образующихся веществ — газ, осадок или слабый электролит (хорошо растворимый в воде).

Например, рассмотрим две реакции:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (6.23)$$

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (6.24)$$

Напишем уравнения (6.23) и (6.24) в ионной форме:

$$2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (6.23')$$

$$2K^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2K^+ + SO_4^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (6.24')$$

Это полные ионные уравнения. Молекула воды записана здесь в недиссоциированной форме, потому что вода — очень слабый электролит. Неполярные молекулы CO_2 плохо растворимы в воде и удаляются из сферы реакции. После сокращения одинаковых ионов в обеих частях уравнений (6.23′) и (6.24′) два уравнения реакции двух карбонатов с двумя кислотами преобразуются в одно *сокращенное ионное уравнение*:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O \qquad (6.25)$$

Очевидно, что уравнением (6.25) можно описать взаимодействие карбонатов с *любой* кислотой. Следовательно, сокращенное ионное уравнение, в отличие от молекулярного, относится не к одной реакции между определенными веществами, а к целой группе аналогичных реакций.

Направление реакции. Все изложенное выше позволяет сформулировать *правило*, которым руководствуются при изучении реакций в растворах электролитов.

Реакции между ионами в растворах электролитов идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

У неподготовленного читателя при изучении некоторых учебных изданий может сложиться неправильное представление, что сформулированное правило «срабатывает» во всех случаях без исключения. *Необходимо подчеркнуть, что это не всегда так.*

Рассмотрим реакцию между растворами нитрата натрия и хлорида калия. Напишем уравнение этой реакции в молекулярной форме:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl \qquad (6.26)$$

Все исходные и образующиеся вещества в этой реакции хорошо растворимы и в растворе существуют в виде ионов, и, хотя заряженные частицы в растворе взаимодействуют между собой (например, $Na^+ + Cl^- \rightleftarrows NaCl$), реакция полностью обратима. Поэтому ионное уравнение реакции (6.26) можно записать как обратимую равновесную реакцию:

$$Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \qquad (6.27)$$

Отсюда видно, что до и после смешивания растворов там находятся только ионы Na^+, NO_3^-, K^+ и Cl^-. Казалось бы, этот пример полностью подтверждает «правило»: если образующиеся вещества — сильные электролиты, хорошо растворимые в воде, реакция практически не идет. Однако все наши рассуждения относились *к разбавленным растворам* солей.

Иная картина наблюдается в случае их насыщенных растворов. Сравним кривые растворимости (см. рис. 6.2) всех солей, входящих в уравнение (6.26). Ниже 22 °С самая низкая растворимость у нитрата калия KNO_3, около 30 °С (и выше) менее растворим хлорид натрия NaCl. Если не учитывать этих фактов, то при смешивании горячих насыщенных растворов KCl и $NaNO_3$ можно ожидать формального равновесия (6.27). В действительности же из этих четырех солей наименьшая растворимость у хлорида натрия и он выпадает в осадок. В лабораторной практике для получения нитрата калия эквивалентные количества $NaNO_3$ и KCl растворяют в минимальном объеме горячей воды при температуре выше 30 °С, при сливании этих растворов кристаллизуется NaCl — равновесие реакции (6.27) смещено вправо:

$$Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- \xrightarrow{>30\ ^\circ C} NaCl\downarrow + K^+ + NO_3^-$$

После отделения кристаллов NaCl полученный раствор охлаждают ниже 22 °С для кристаллизации KNO_3.

Обратите также внимание на реакции, которые лежат в основе производства соды по методу Сольве:

$$NaCl + H_2O + CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3$$

Хлорид аммония очень хорошо растворим в воде, при охлаждении насыщенного раствора гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, малорастворимый в воде, частично оказывается в твердой фазе.

Таким образом, процессы, обратимые в определенных условиях (разбавленные растворы), в иных условиях (горячие или охлажденные насыщенные растворы) могут стать необратимыми вследствие выделения осадка. И только с учетом этого обстоятельства сформулированное выше правило нужно применять на практике.

Сформулированное выше правило на *качественном уровне* позволяет судить о возможности протекания реакции, при строгом подходе необходимо привлекать количественные характеристики,

например такие, как рассмотренные выше в § 6.5 константы диссоциации очень труднорастворимых (практически нерастворимых) веществ, т. е. *произведение растворимости*.

Произведение растворимости. Растворение твердого вещества в воде прекращается тогда, когда образуется насыщенный раствор, т. е. устанавливается равновесие между твердым веществом и частицами того же вещества в растворе, например в насыщенном растворе хлорида серебра

$$AgCl_т \rightleftarrows Ag^+_{(водн)} + Cl^-_{(водн)} \qquad (6.28)$$

Еще раз напомним, почему константа равновесия (6.28) и других аналогичных реакций с участием нерастворимых веществ, записывается именно в форме

$$K = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \qquad (6.29)$$

а не

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} \qquad (6.30)$$

Низкое значение константы диссоциации для равновесия (6.28) (см. табл. 6.4) означает, что по достижении равновесия в раствор переходит ничтожно малое количество твердого хлорида серебра (AgCl — это сильный электролит и в растворе полностью диссоциирован) и концентрация ионов $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ в растворе остается практически постоянной. В подобных реакциях концентрации твердых веществ включают в константу равновесия (диссоциации). Тогда следует говорить о произведении растворимости.

Таким образом, *в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная* при данной температуре и количественно характеризует растворимость электролита; эту величину называют **произведением растворимости** и обозначают ПР.

Запишем ПР для хлорида серебра

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \qquad (6.29')$$

Зная произведения растворимости малорастворимых веществ, можно предсказывать образование или растворение осадков при химических реакциях, что особенно важно в аналитической химии.

В таблице 6.5 приведены ПР некоторых малорастворимых соединений[1)].

Произведение растворимости соединения можно определить по результатам измерения его растворимости, и, наоборот, зная ПР соединения, можно вычислить его растворимость.

[1)] Величины ПР обычно приводят как безразмерные. Однако нужно помнить, что при расчетах ПР всегда используют концентрации ионов в моль/л.

Таблица 6.5

Произведения растворимости (ПР) некоторых веществ при 25 °С

Соединение	ПР	Соединение	ПР
AgCl	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$CaCO_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$SrCO_3$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1{,}0 \cdot 10^{-16}$	HgS	$\sim 10^{-52}$
$Cu(OH)_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$
$Zn(OH)_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$2{,}0 \cdot 10^{-48}$
$Al(OH)_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-33}$	CuCl	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
$BaSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	CuBr	$5{,}9 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
$PbSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$BaCrO_4$	$8{,}5 \cdot 10^{-11}$
$SrSO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-7}$	$PbCrO_4$	$2{,}0 \cdot 10^{-16}$

Например, по данным таблицы 6.5 нужно вычислить растворимость AgCl. Обозначим искомую растворимость AgCl через s.

$$[AgCl] = [Ag^+] = [Cl^-] = s$$

Согласно формуле (6.29′)

$$ПР = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s \cdot s = s^2$$

$$s^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$s = 1{,}30 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$s = 1{,}30 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 143{,}5 \text{ г} = 1{,}86 \cdot 10^{-4} \text{ г / л}$$

Произведение растворимости нельзя путать с произведением концентраций ионов, которые могут существовать в ненасыщенном растворе. Произведения растворимости (ПР) рассчитывают как произведение *равновесных* концентраций ионов.

Рассмотрим два примера, чтобы показать, в каких случаях образуется осадок. При этом используем данные, приведенные в табл. 6.5.

1) Смешаны равные объемы 0,02 М раствора $CaCl_2$ и 0,0002 М раствора K_2SO_4.
2) Смешаны равные объемы 0,02 М раствора $CaCl_2$ и 0,02 М раствора K_2SO_4.

Образуется ли осадок $CaSO_4$ в обоих случаях или в каком-либо одном (растворы смешиваются при 25 °С)?

Эти растворы содержат ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-}, поэтому принципиально возможно образование твердого осадка $CaSO_4$. Используем табличные значения произведения растворимости $CaSO_4$, $ПР_{CaSO_4} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$. После смешивания растворов в первом примере концентрации $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ уменьшаются в 2 раза по сравнению с объемами исходных растворов реагентов:

$$[Ca^{2+}] = 0{,}02/2 = 0{,}01 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0{,}0002/2 = 0{,}00001 \text{ моль/л} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Итак, в первом примере

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-6} < ПР_{CaSO_4}$$

Это значение меньше растворимости $CaSO_4$, $ПР_{CaSO_4} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в первом примере осадок $CaSO_4$ не образуется.

Во втором примере

$$[Ca^{2+}] = 0{,}02/2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = 0{,}02/2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-4} > ПР_{CaSO_4}$$

Во втором примере осадок $CaSO_4$ образуется.

! В общем случае произведение растворимости (ПР) есть произведение равновесных концентраций ионов с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Например,

$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$	$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$
$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$	$ПР_{Al(OH)_3} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$
$As_2S_3 \rightleftarrows [As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$	$ПР_{As_2S_3} = [As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$

Кислоты, соли и основания в терминах теории электролитической диссоциации. Общепринятыми следующие определения:

Кислотами называют соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только *ионы водорода* H^+.

Основаниями называют соединения, образующие при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только *гидроксид-ионы* OH^-.

В соответствии с этими определениями к кислотам относятся, например, HBr или H_3PO_4, а к основаниям — KOH или $Ba(OH)_2$.

Солями называют соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные *ионы металлов* (или ион аммония) и отрицательно заряженные *ионы кислотных остат-*

ков; иногда, наряду с ионами металлов и кислотных остатков образуются также ионы водорода и гидроксид-ионы. Например:

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^- \rightleftarrows Na^+ + H^+ + CO_3^{2-}$$

$$Mg(OH)Br \rightleftarrows Mg(OH)^+ + Br^- \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^- + Br^-$$

В соответствии с определением соли могут быть *средними* (Na_2CO_3), *кислыми* ($NaHCO_3$) и *основными* ($Mg(OH)Br$).

В рамки приведенных выше определений не укладываются многие вещества, в том числе и такие известные, как аммиак NH_3 или анилин $C_6H_5NH_2$ (и то и другое — основания). Современные определения кислот, оснований и солей рассмотрены в главе 9.

§ 6.7. Гидролиз солей

Выше показано, что чистая вода имеет нейтральную реакцию (pH = 7). Водные растворы кислот и оснований имеют кислую (pH < 7) и щелочную (pH > 7) реакцию соответственно. Практика, однако, показывает, что не только растворы кислот и оснований, но и растворы солей могут иметь щелочную или кислую реакцию, причина этого — *гидролиз солей*. Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (или кислая соль) и основание (или основная соль), называется *гидролизом солей*.

Рассмотрим гидролиз солей.

1. *Соль сильного основания и сильной кислоты*, например KBr, $NaNO_3$. Эти соли при растворении в воде *не гидролизуются*, растворы этих соли имеют нейтральную реакцию.
2. *Соль сильного основания и слабой кислоты*, например KClO, Na_2CO_3, CH_3COONa, NaCN, Na_2S, K_2SiO_3.

Напишем уравнение гидролиза ацетата натрия.

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

В этой реакции образуется слабый электролит уксусная кислота. В ионном виде эту реакцию можно записать так:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Отсюда раствор CH_3COONa имеет щелочную реакцию.

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, сначала по первой ступени:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

или в ионной форме

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^- \qquad (6.31)$$

Чтобы гидролиз прошел полностью, как правило, достаточно нагревания.

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

Таким образом, при растворении в воде соли *сильного основания* и *слабой кислоты* раствор приобретает *щелочную реакцию* вследствие гидролиза.

3. *Соль слабого основания* и *сильной кислоты*, например $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$, $CuBr_2$, NH_4Cl.

Рассмотрим гидролиз хлорида железа(II):

$$FeCl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl + HCl \qquad (6.32)$$

или в ионном виде:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^+ + H^+ \qquad (6.33)$$

По второй ступени гидролиз протекает следующим образом:

$$Fe(OH)^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow + H^+ \qquad (6.34)$$

Из реакций (6.32)–(6.34) ясно, что в результате гидролиза солей *слабого основания* и *сильной кислоты* раствор приобретает *кислую реакцию*.

4. *Соль слабого основания* и *слабой кислоты*, например Al_2S_3, Cr_2S_3, CH_3COONH_4, $(NH_4)_2CO_3$. При растворении в воде таких солей образуются малодиссоциирующие кислота и основание:

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

или в ионном виде:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. Другими словами, водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакцию *в зависимости от констант диссоциации* образующихся кислот и оснований.

Так, при гидролизе CH_3COONH_4 реакция раствора слабощелочная, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации уксусной кислоты ($K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

§ 6.8. Коллоидные растворы

Выше (§ 6.1) мы указывали, что в настоящей главе рассматриваются в основном так называемые истинные растворы, которые представляющие собой гомогенные смеси, состоящие по меньшей мере из двух компонентов. Частицы, из которых состоят такие растворы,

обычно настолько малы, что их нельзя увидеть; это атомы, молекулы или ионы, и диаметр их обычно не превышает 5 нм (т. е. $5 \cdot 10^{-9}$ м).

Суспензией (взвесью) называют *гетерогенную смесь двух компонентов*. Она состоит из более крупных частиц одного компонента, взвешенных в среде другого компонента. Через некоторое время частицы суспензии осаждаются на дно сосуда. Суспендированные (взвешенные) частицы обычно имеют диаметр порядка 1000 нм (10^{-6} м, или 1 мкм) и больше.

Промежуточное место между истинными растворами и суспензиями занимают *коллоидные дисперсии* (*коллоидные растворы* или просто *коллоиды*). Коллоиды состоят из прерывной фазы, называемой *дисперсной фазой*, и непрерывной фазы, называемой *дисперсионной средой*.

Коллоиды отличаются от суспензий размерами частиц диспергированного компонента. Коллоидные частицы имеют диаметр от 1 до 500 нм. Коллоидные частицы не осаждаются и их нельзя отделить от дисперсионной среды обычными методами, такими как фильтрование либо центрифугирование.

Коллоиды классифицируют в соответствии с тем, каковы исходные фазовые (физические) состояния их составных частей. Эта классификация представлена в таблице 6.6.

Эффект Тиндаля. При прохождении луча света через коллоидную дисперсию свет частично рассеивается в ней. С этим явлением (*эффект Тиндаля*) знаком всякий, кто наблюдал, как луч солнечного света проникает в темную и пыльную комнату либо как луч кинопроектора проходит через накуренное помещение. Если внима-

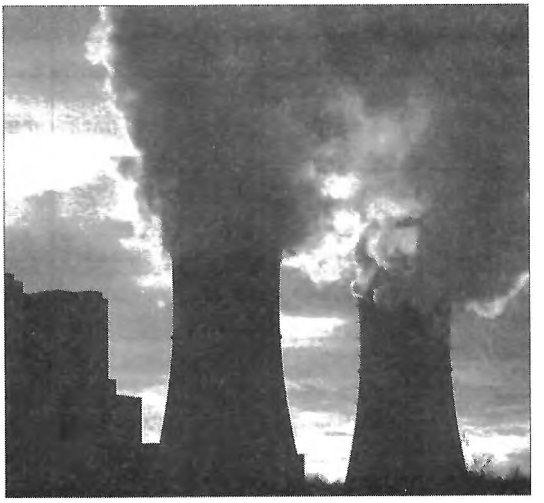


Рис. 6.5. Дым — это коллоидная дисперсия твердых частиц в воздухе. Дисперсная фаза дыма — твердые частицы, непрерывная фаза — воздух



Рис. 6.6. Фруктовое желе, употребляемое в пищу, представляет собой коллоид

тельно наблюдать за лучом света в этих условиях, можно различить беспорядочные движения в воздухе крохотных светящихся «искорок» (явление *опалесценции*).

Примеры, представленные на рисунках 6.5, 6.6 и в таблице 6.6, показывают, насколько широко коллоидные системы распространены в природе и какую громадную роль они играют в жизни человека.

Таблица 6.6

Классификация коллоидов

Коллоид	Агрегатное состояние		Примеры
	дисперсная фаза	непрерывная фаза	
Аэрозоль	Жидкость	Газ	Туман, облака, атмосферная дымка, распыленные краски и инсектициды
	Твердое вещество	Газ	Дым, пыль
Пена	Газ	Жидкость	Взбитые сливки, мыльная пена
Золь	Твердое вещество	Жидкость	Краски, взвесь гидроксида магния
Твердый золь	Твердое вещество	Твердое вещество	Сплавы
Твердая пена	Газ	Твердое вещество	Полиуретан
Эмульсия	Жидкость	Жидкость	Молоко, майонез
Гель	Жидкость	Твердое вещество	Желе, желатин

Задачи с решениями

Задача 35. Найдите молярную концентрацию 30%-й серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Решение. Поскольку молярная концентрация и массовая доля растворенного вещества не зависят от общей массы раствора, мы можем выбрать любое удобное количество раствора, например 1 л. Масса раствора $m = 1000 \cdot 1{,}22 = 1220$ г. Количество серной кислоты в растворе: $\nu(H_2SO_4) = 1220 \cdot 0{,}3/98 = 3{,}73$ моль. Молярная концентрация серной кислоты:

$$C(H_2SO_4) = \nu(H_2SO_4) / V(\text{р-ра}) = 3{,}73/1 = 3{,}73 \text{ моль/л}$$

Ответ. 3,73 моль/л H_2SO_4.

Задача 36. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10 °С водном растворе 8,44%. Вычислите массу сульфата калия, которая растворится в 100 г воды при этой температуре.

Решение. Обозначим $m(K_2SO_4) = x$ г, $m(\text{р-ра}) = 100 + x$. Массовая доля K_2SO_4:

$$\omega(K_2SO_4) = x/(100 + x) = 0{,}0844 \text{ (по условию)}$$

Откуда $x = 9{,}22$ г.

Ответ. 9,22 г K_2SO_4.

Задача 37. В 100 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди(II). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли вещества надо найти две величины: массу вещества и массу раствора. Масса раствора:

$$m(\text{р-ра}) = m(H_2O) + m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 100 + 20 = 120 \text{ г}$$

Для того чтобы найти массу вещества в этом растворе, надо знать, сколько безводной соли $CuSO_4$ ($M = 160$) содержится в 20 г кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($M = 250$). Легче всего это сделать через количество вещества:

$$\nu(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 20/250 = 0{,}08 \text{ моль} = \nu(CuSO_4)$$

Масса безводной соли:

$$m(CuSO_4) = 0{,}08 \cdot 160 = 12{,}8 \text{ г}$$

Массовая доля сульфата меди(II):

$$\omega(CuSO_4) = 12{,}8/120 = 0{,}107, \text{ или } 10{,}7\%.$$

Ответ. 10,7% $CuSO_4$.

Задача 38. Сколько граммов нитрата серебра выпадает в осадок из 10 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 20 °С? Растворимость $AgNO_3$ составляет 635 г при 80 °С и 228 г при 20 °С.

Решение. Найдем состав исходного раствора. Массовая доля вещества в насыщенном растворе (ω) связана с растворимостью (s) соотношением:

$$\omega = s/(s + 100)$$

При 80 °С $\omega(AgNO_3) = 635/735 = 0{,}864$; $m(AgNO_3) = 10 \cdot 0{,}864 = 8{,}64$ г.

Пусть при охлаждении выпало x г $AgNO_3$, тогда масса конечного раствора $(10 - x)$. В охлажденном растворе равна массовая доля соли:

$$\omega(AgNO_3) = (8{,}64 - x) / (10 - x) = 228/328$$

Откуда $x = 5{,}54$ г.

Ответ. 5,54 г $AgNO_3$.

Задача 39. Гексагидрат сульфата цинка и моногидрат сульфата цинка смешали в соотношении (по массе) 1 : 3. Какую массу такой смеси нужно растворить в 5 моль воды для получения 15%-го раствора сульфата цинка?

Решение. Пусть искомая масса смеси равна x г, тогда $m(ZnSO_4 \cdot 6H_2O) = 0{,}25x$ г, $m(ZnSO_4 \cdot H_2O) = 0{,}75x$ г. Найдем массу безводного сульфата цинка в составе этой смеси:

$$\nu(ZnSO_4) = \nu(ZnSO_4 \cdot 6H_2O) + \nu(ZnSO_4 \cdot H_2O) =$$
$$= 0{,}25x/269 + 0{,}75x/179 = 0{,}00512x$$
$$m(ZnSO_4) = 0{,}00512x \cdot 161 = 0{,}824x$$

Масса полученного раствора: 90 г (масса воды) + x г (масса смеси). Массовая доля сульфата цинка:

$$\omega(ZnSO_4) = 0{,}824x/(x + 90) = 0{,}15$$

Откуда $x = 20{,}0$ г.

Ответ. 20,0 г.

Задача 40. Какое количество бария нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-й раствор гидроксида бария?

Решение. Запишем уравнение реакции при растворении бария в воде:

$$\overset{x}{Ba} + 2H_2O = \overset{x}{Ba(OH)_2} + \overset{x}{H_2}\uparrow$$

Пусть в реакцию вступило x моль Ba, тогда образовалось по x моль $Ba(OH)_2$ ($M = 171$) и H_2. Масса вещества $Ba(OH)_2$ в растворе составляет $171x$, масса раствора:

$$m(\text{р-ра}) = 1000 + m(\text{Ba}) - m(\text{H}_2) = 1000 + 137x - 2x = 1000 + 135x$$

Массовая доля гидроксида бария:

$$\omega(\text{Ba(OH)}_2) = 171x/(1000 + 135x) = 0{,}02$$

Откуда $x = 0{,}119$.

Ответ. 0,119 моль Ba.

Задача 41. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20%-й соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4,0 г сульфида железа(II).

Решение. Запишем уравнение реакции растворения сульфида железа(II) в соляной кислоте:

$$\overset{0{,}0455}{\text{FeS}} + \overset{0{,}091}{2\text{HCl}} = \overset{0{,}0455}{\text{FeCl}_2} + \overset{0{,}0455}{\text{H}_2\text{S}}\uparrow$$

$$m(\text{р-ра HCl}) = 25 \cdot 1{,}1 = 27{,}5 \text{ г}$$

$$m(\text{HCl}) = 27{,}5 \cdot 0{,}2 = 5{,}5 \text{ г}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 5{,}5/36{,}5 = 0{,}151$$

$$\nu(\text{FeS}) = 4{,}0/88 = 0{,}0455$$

FeS находится в недостатке, и расчет по уравнению реакции надо вести по FeS.

В результате реакции образуется по 0,0455 моль $FeCl_2$ (массой $0{,}0455 \cdot 127 = 5{,}78$ г) и H_2S (массой $0{,}0455 \cdot 34 = 1{,}55$ г) и расходуется 0,091 моль HCl. В растворе останется $0{,}151 - 0{,}091 = 0{,}06$ моль HCl массой $0{,}06 \cdot 36{,}5 = 2{,}19$ г.

Масса полученного раствора

$$m(\text{р-ра}) = 27{,}5 + m(\text{FeS}) - m(\text{H}_2\text{S}) = 27{,}5 + 4{,}0 - 1{,}55 = 30{,}0 \text{ г}$$

Массовые доли веществ в растворе:

$$\omega(\text{FeCl}_2) = 5{,}78 \,/\, 30{,}0 = 0{,}193, \text{ или } 19{,}3\%$$

$$\omega(\text{HCl}) = 2{,}19 \,/\, 30{,}0 = 0{,}073, \text{ или } 7{,}3\%$$

Ответ. 19,3% $FeCl_2$; 7,3% HCl.

Задача 42. Как с помощью одного реагента различить водные растворы HBr, NaF, KOH, $AlCl_3$? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

Решение. Удобный реактив для распознавания различных солей — нитрат серебра, который с разными ионами образует осадки

разного цвета. AgBr — желтоватый осадок, Ag_2O — черно-бурый, AgCl — белый. С фторидом натрия реакция не идет, поскольку фторид серебра растворим в воде.

$$HBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + HNO_3,$$

$$NaF + AgNO_3 \nrightarrow$$

$$2KOH + 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3,$$

$$AlCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl\downarrow + Al(NO_3)_3.$$

Задача 43. Как можно доказать наличие примеси сульфида аммония в растворе сульфата натрия?

Решение. Необходимо доказать присутствие в растворе ионов, образующих сульфид аммония, т. е. инонов NH_4^+ и S^{2-}.

Качественная реакция на ион аммония — выделение газа при реакции со щелочью при нагревании:

$$(NH_4)_2S + 2KOH = K_2S + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Качественная реакция на ион S^{2-} — выделение черного осадка PbS при реакции с $Pb(NO_3)_2$ в данном случае не годится, поскольку в присутствии сульфата натрия образуется большое количество другого осадка — $PbSO_4$. Для доказательства присутствия ионов S^{2-} можно использовать другую реакцию, а именно — выделение дурно пахнущего газа при действии сильных кислот на сульфиды:

$$(NH_4)_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + 2NH_4Cl$$

Задача 44. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $BaCO_3 + H_2O$;
2) $BaCO_3 + NaCl$;
3) $BaCO_3 + CaCO_3 + H_2O$.

Решение. 1) Карбонат бария образуется при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида бария:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O$$

2) Это продукты типичной реакции обмена между двумя солями, в результате которой одна из образующихся солей выпадает в осадок:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

3) Данная реакция может протекать при нейтрализации кислой соли одного из металлов (бария или кальция) гидроксидом другого металла:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Задачи для самостоятельного решения

201. В воде растворили 11,2 г гидроксида калия, объем раствора довели до 257 мл. Определите молярную концентрацию раствора.
202. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-го раствора (плотность раствора 1,063 г/мл)?
203. Смешали 250 г 10%-го и 750 г 15%-го растворов глюкозы. Вычислите массовую долю глюкозы в полученном растворе.
204. 1 мл 25%-го раствора содержит 0,458 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?
205. Имеется 30%-й раствор азотной кислоты (плотность 1,2 г/мл). Какова молярная концентрация этого раствора?
206. Растворимость хлорида натрия при 25 °С равна 36,0 г в 100 г воды. Определите массовую долю соли в насыщенном растворе при этой температуре.
207. Массовая доля нитрата серебра в насыщенном при 20 °С водном растворе 69,5%. Вычислите массу этой соли, которая растворится в 100 г воды при этой температуре.
208. Какова массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, если на 10 моль воды приходится 1 моль хлороводорода?
209. Какова массовая доля серной кислоты в растворе, в котором число атомов водорода и число атомов кислорода равны между собой?
210. Какой объем формальдегида (при н. у.) нужно растворить в воде, чтобы получить 1 л формалина (40%-й раствор формальдегида, плотность 1,11 г/мл)?
211. Упарили вдвое (по объему) 2 л 10%-го раствора NaCl (плотность 1,07 г/мл). Определите молярную концентрацию полученного раствора.
212. Рассчитайте мольные доли спирта и воды в 96%-м растворе этилового спирта.
213. Сколько граммов нитрата бария выделится из раствора, насыщенного при 100 °С и охлажденного до 0 °С, если во взятом растворе было 50 мл воды? Растворимость нитрата бария: 5,0 г при 0 °С, 34,2 г при 100 °С.
214. Сколько граммов сульфата калия выпадает в осадок из 400 г раствора, насыщенного при 80 °С, при охлаждении его до 20 °С? Растворимость K_2SO_4: 21,4 г при 80 °С, 11,1 г при 20 °С.
215. Какова массовая доля азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-го раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) прилить 30 мл 48%-го раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл)?
216. Определите молярную концентрацию азотной кислоты, полученной смешиванием 40 мл 96%-го раствора HNO_3 (плотность 1,5 г/мл) и 30 мл 48%-го раствора HNO_3 (плотность 1,3 г/мл); плотность полученного раствора 1,45 г/мл.
217. При 20 °С и атмосферном давлении в одном объеме воды растворяется 450 объемов хлороводорода. Вычислите массовую долю

вещества в насыщенном при этой температуре растворе (предполагаем, что при растворении хлороводорода объем раствора не изменяется). Как получить более концентрированный раствор?

218. 100 л хлороводорода, измеренные при нормальных условиях, растворены в 1 л воды; объем полученного раствора 1,09 л. Вычислите массовую долю хлороводорода в растворе и молярную концентрацию этого раствора.

219. Рассчитайте объем концентрированной хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/мл), содержащей 38% хлороводорода, для приготовления 1 л 2 М раствора соляной кислоты.

220. Колба заполнена сухим хлороводородом при нормальных условиях. Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю хлороводорода в растворе.

221. В каком соотношении по объему смешали 4,20%-й раствор NaOH (плотность 1,045 г/мл) и раствор того же вещества с концентрацией 6,12 моль/л (плотность 1,22 г/мл), если при этом получился 10,10%-й раствор?

222. В 100 г воды при 0 °С растворяется 127 г бромида марганца. Массовая доля этой соли в насыщенном при 40 °С растворе равна 62,8%. Насыщенный при 0 °С раствор массой 250 г нагрели до 40 °С. Какую массу бромида марганца можно дополнительно растворить в этом растворе?

223. Через 1 л раствора аммиака с массовой долей, равной 10% (плотность 0,96 г/мл), пропустили 10 л аммиака (н. у.). Вычислите массовую долю аммиака в образовавшемся растворе.

224. К насыщенному раствору карбоната натрия (растворимость 21,5 г в 100 г воды) добавили раствор того же вещества с молярной концентрацией 0,960 моль/л (плотность 1,095 г/мл). Определите возможные концентрации карбоната натрия в полученном растворе.

225. Какой объем раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 1,98 моль/л (плотность 1,015 г/мл) был добавлен к 10 мл 40,2%-го раствора того же вещества (плотность 1,050 г/мл), если при этом получен 27,2%-й раствор (плотность 1,035 г/мл)?

226. Через 250 г 5,75%-го раствора аммиака пропустили 10,5 л аммиака (20 °С, 101 кПа); плотность полученного раствора 0,963 г/мл. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

227. При 0 °С в 1 объеме воды растворяется 1300 объемов аммиака, при 30 °С — 595 объемов. Как изменится масса 250 г насыщенного при 0 °С раствора аммиака при его нагревании до 30 °С (испарением воды пренебречь; давление 101 кПа)?

228. Кристаллогидрат сульфата меди(II) (кристаллизуется с пятью молекулами воды) массой 5 г растворили в 5 моль воды. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

229. Какую массу медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды надо взять для приготовления 40 кг 20%-го раствора сульфата меди(II)?

230. При растворении вещества в соляной кислоте масса раствора уменьшилась. Напишите уравнение данной реакции.

231. Сколько граммов кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ необходимо добавить к 100 мл 8%-го раствора сульфата натрия (плотность 1,07 г/мл), чтобы удвоить массовую долю вещества в растворе?

232. Из 500 г 40%-го раствора сульфата железа(II) при охлаждении выпало 100 г его кристаллогидрата (кристаллизуется с 7 молекулами воды). Какова массовая доля вещества в оставшемся растворе?

233. Какую массу тетрагидрата нитрата кальция нужно растворить в 75 г 2%-го раствора нитрата кальция для получения раствора с молярной концентрацией 0,948 моль/л (плотность 1,11 г/мл)?

234. Массовые доли пентагидрата сульфата марганца и моногидрата сульфата марганца в их смеси равны между собой. Какая максимальная масса этой смеси может раствориться в 8 моль воды? Растворимость сульфата марганца: 65 г безводной соли в 100 г воды.

235. Из 300 г насыщенного при 40 °С раствора хлорида цинка (растворимость 452,5 г в 100 г воды) при охлаждении до 0 °С выпало 254 г кристаллогидрата, массовая доля соли в этом растворе уменьшилась до 73,1%. Установите формулу кристаллогидрата.

236. К 400 мл раствора дихромата натрия с концентрацией 0,238 моль/л (плотность 1,041 г/мл) добавили 40 г кристаллогидрата этой соли. Массовая доля соли в новом растворе 13,17%. Установите состав кристаллогидрата.

237. Из 600 г раствора карбоната калия с молярной концентрацией 6,72 моль/л (плотность 1,6 г/мл), нагретого до 80 °С, при охлаждении до 20 °С выпал кристаллогидрат. Масса надосадочной жидкости 494,5 г, массовая доля соли в ней 52,5%. Установите формулу кристаллогидрата.

238. К 40,3 мл 37,8%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,24 г/мл) осторожно прибавлен 33,6%-й раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какова масса соли, которая выпадет в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли 11,6%?

239. К 44,47 мл 12,9%-й соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл) осторожно прибавлен 50,4%-й раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. Какова масса соли, которая выпадет в осадок при охлаждении раствора до 0 °С, если в насыщенном при этой температуре растворе массовая доля соли составляет 22,2%?

240. Под стеклянным колпаком помещают в открытых сосудах 400 г насыщенного раствора сульфата магния и 20 г безводного

сульфата натрия. В результате поглощения паров воды сульфат натрия превращается в кристаллогидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Определите массу кристаллогидрата сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выделившегося из раствора после окончания гидратации сульфата натрия. Растворимость сульфата магния: 35,5 г на 100 г воды.

241. В воде растворили 29 г нитрата аммония, 54 г сульфата калия, 58 г нитрата калия; при этом получили 800 г раствора. Такой же раствор может быть получен путем растворения в воде сульфата аммония, нитрата калия и сульфата калия. Какие массы этих веществ необходимы для приготовления 800 г раствора?

242. Приведите пример вещества, которое может реагировать в водном растворе с каждым из перечисленных веществ:
а) HNO_3, NaOH, Cl_2;
б) $Ca(NO_3)_2$, KOH, HCl;
в) CH_3COOH, KOH, $AlCl_3$;
г) HI, NaOH, $AgNO_3$.
Напишите уравнения реакций.

243. С помощью какого (одного) реагента можно различить растворы H_2SO_3, HI, Na_2S, KCl? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите их признаки.

244. Может ли растворение кристаллических веществ идти без выделения или поглощения теплоты?

245. Что называется степенью электролитической диссоциации? Как она зависит от концентрации раствора?

246. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Запишите по два уравнения в молекулярной форме, соответствующие каждому ионному уравнению.
а) ион водорода + гидроксид-ион →
б) карбонат-ион + ион водорода →
в) ион серебра + гидроксид-ион →

247. Какие из приведенных ниже реакций идут практически до конца? Укажите необходимые для этого условия.
а) Соляная кислота + нитрат серебра.
б) Серная кислота + хлорид натрия.
в) Сульфат натрия + гидроксид бария.
г) Азотная кислота + гидроксид калия.
д) Хлорид калия + азотная кислота.
е) Хлорид натрия + гидроксид калия.

248. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: NaOH и P_2O_5, $Ba(OH)_2$ и CO_2, KOH и NaOH, $NaHSO_4$ и $BaCl_2$, HCl и $Al(NO_3)_3$? Ответ поясните.

249. К раствору смеси двух солей добавили избыток соляной кислоты. По окончании реакции в растворе наряду с ионами H^+ и Cl^- оказались только ионы Na^+. Какие соли могли находиться в исходном растворе?

250. Изменится ли электропроводность воды при пропускании через нее а) азота; б) оксида азота(II); в) оксида азота(IV)?

251. Жидкий аммиак практически не проводит электрического тока. Будет ли меняться электропроводность аммиака при добавлении небольших количеств а) твердого оксида углерода(IV); б) жидкого сероводорода?

252. В каких случаях реакция гидролиза протекает необратимо? Приведите примеры.

253. Раствор Na_3PO_4 имеет сильнощелочную реакцию, раствор NaH_2PO_4 — слабокислую. Дайте объяснение этим фактам.

254. Как известно, цинк активно реагирует с раствором серной кислоты. Однако при добавлении к этому раствору ацетата натрия выделение пузырьков газа резко замедляется. Как можно объяснить это явление?

255. С помощью какого одного реактива можно различить растворы сульфата калия, сульфата цинка и сульфита калия? Напишите уравнения реакций.

256. В трех пробирках находятся растворы соды, сульфата алюминия и сульфата меди(II). Как распознать эти реактивы, не используя других реактивов?

257. К раствору хлорида алюминия добавили раствор сульфида натрия. Напишите уравнение реакции.

258. Какими способами можно кислую соль превратить в среднюю и наоборот? Напишите уравнения соответствующих реакций.

259. Приведите пример обменной реакции, в ходе которой из соли А получается соль Б. Молекула А содержит на 1 атом меньше, чем молекула Б.

260. Как можно установить в сульфате бария примеси а) карбоната бария; б) хлорида бария?

261. Как можно доказать примесь карбоната аммония в растворе сульфата натрия?

262. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой как хлоридом бария, так и избытком щелочи образуются осадки. Напишите уравнения реакций.

263. Приведите пример растворимой в воде соли, обработка которой как кислотой, так и щелочью (при нагревании) дает газообразные продукты реакции. Напишите уравнения реакций.

264. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с pH = 4,0.

265. Изменится ли степень диссоциации сероводородной кислоты, если к ней добавить соляную кислоту?

266. К 100 мл 10,6%-го раствора хлорида кальция добавлено 30 мл 38,55%-го раствора карбоната натрия (плотность этих растворов 1,05 и 1,10 г/мл соответственно). Определите массовые доли продуктов в растворе после отделения осадка.

267. 300 г 5%-го раствора гидроксида натрия нейтрализовали 8%-й соляной кислотой. Какую массу воды нужно удалить из этого раствора, чтобы получить 20%-й раствор поваренной соли?

268. Через 350 г 9%-го раствора гидроксида натрия пропущено 17 г сероводорода. Вычислите массу воды в полученном растворе.

269. 120 г 5%-го раствора гидрокарбоната натрия прокипятили. Определите массовую долю вещества в растворе по окончании реакции (в условиях опыта вода не испарялась).

270. Какое количество лития нужно взять, чтобы при его взаимодействии с 200 мл воды получить 5%-й раствор гидроксида лития?

271. К 250 г 5%-го водного раствора гидроксида натрия добавили 34,5 г оксида натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.

272. Напишите уравнения реакций, в результате которых из раствора выделяются а) два осадка; б) осадок и газ; в) два газа.

273. Напишите уравнение реакции взаимодействия между сульфатом железа(II) и метиламином в водной среде при нагревании.

274. Водные растворы каких веществ вызывают изменение окраски индикатора: хлорид натрия, цианид натрия, нитрат бария, фосфат калия, перхлорат калия, дигидрофосфат натрия, хлорид железа(III), ацетат натрия, хлорид аммония, ацетат алюминия? Напишите сокращенные ионные уравнения реакций при взаимодействии этих солей с водой.

275. Имеется смесь двух солей. Какие вещества вступают в реакции в водном растворе с обеими солями? С одной (любой) из них? Напишите уравнения реакций.

а) Сульфат натрия и карбонат натрия.

б) Сульфид калия и хлорид калия.

в) Хлорид бария и хлорид калия.

г) Нитрат магния и нитрат бария.

д) Сульфат калия и сульфат аммония.

е) Нитрат аммония и хлорид аммония.

276. Какое вещество не вступает в обменные реакции в водном растворе с остальными? Из оставшихся выберите вещество, которое реагирует с двумя другими. Напишите уравнения реакций.

а) Нитрат калия, сульфат калия, сульфит калия, хлорид бария.

б) Гидроксид калия, хлорид калия, фосфат калия, нитрат магния.

в) Углекислый газ, соляная кислота, сульфат калия, гидроксид калия.

г) Серная кислота, хлорид калия, гидроксид калия, оксид серы(IV).

277. Обсудите возможность взаимодействия между веществами.
а) Аммиак и фосфорная кислота.
б) Оксид серы(IV) и гидроксид кальция.
в) Аммиак и оксид углерода(IV).
Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

278. Возможно ли взаимодействие между веществами?
а) NaCl и $Mn(NO_3)_2$.
б) NH_2OH и HCl.
Если да, напишите уравнения реакций.

279. К раствору, содержащему сульфит калия и хлорид натрия, сначала добавили избыток соляной кислоты, а затем — нитрат серебра. Какие ионы остались в растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

280. Напишите три уравнения реакций между оксидом фосфора(V) и водным раствором гидроксида натрия.

281. Имеются четыре соли: силикат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия и сульфат кальция. С помощью какого одного реактива можно различить эти соли? Напишите уравнения реакций.

282. Имеются хлорид аммония, карбонат калия, карбонат кальция и гидросульфат калия. Как, не используя других реактивов, кроме воды, идентифицировать эти вещества? Напишите уравнения реакций.

283. Даны следующие вещества: сульфат железа(II), сульфид железа(II), аммиак, нитрат меди(II), хлороводород, оксид кремния(IV), дихромат калия, серная кислота. Напишите уравнения не менее трех обменных реакций, протекающих попарно между предложенными веществами.

284. Свежеприготовленный раствор, содержащий 2,665 г гидрата хлорида хрома(III) состава $CrCl_3H_{12}O_6$, при действии избытка раствора нитрата серебра сразу образует 2,87 г осадка. Объясните данное явление. Напишите координационную формулу гидрата.

285. Произведение растворимости $PbCl_2$ при 20 °C $2{,}0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию $PbCl_2$ в насыщенном растворе при этой температуре.

286. Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 л раствора. Степень диссоциации кислоты 8%. Чему равна константа диссоциации HF?

287. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19%-го раствора гидроксида калия (плотность равна 1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

288. Смешали 115 г раствора гидросульфата аммония с массовой долей 10% и 50 г раствора аммиака с массовой долей 5%. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

289. Через 273 г 10%-го раствора перманганата калия пропустили 13,44 л (н. у.) смеси оксида серы(IV) и азота (плотность по водороду 18,5). Вычислите массовые доли веществ в растворе.

290. Сплав меди, железа и цинка массой 6 г (массы всех компонентов равны) поместили в 15%-ю соляную кислоту массой 150 г. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

291. В 500 г 2%-го раствора фосфорной кислоты растворили 9,6 г оксида калия. Вычислите, какой объем воды выпарили из раствора, если известно, что массовая доля вещества в растворе после выпаривания 5%.

292. Для нейтрализации 80 г раствора фенола и уксусной кислоты в воде потребовалось 177,8 мл 10%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,08 г/мл). При добавлении к такому же количеству исходного раствора избытка брома выпадает 33,1 г осадка. Определите массовые доли фенола и уксусной кислоты в растворе.

293. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены 53 мл 16%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,18 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе и массу осадка, который выделится при обработке этого раствора избытком гидроксида бария.

294. Через 293 г раствора, содержащего 22 г гидроксида натрия, пропустили углекислый газ до прекращения реакции. Определите массу образовавшегося осадка, если в условиях опыта растворимость продукта реакции 6,9 г на 100 г воды.

295. Смешали 14 г 14%-го олеума, 20 г кристаллического карбоната натрия (кристаллизуется с 10 молекулами воды) и 56 г 8%-го раствора гидросульфита натрия. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

296. Газ, полученный при сжигании 5,6 л (н. у.) смеси этана и пропана, плотность которой по водороду 19,9, пропустили через 160 г 20%-го раствора гидроксида натрия. Определите массы веществ после поглощения газа.

297. Никелевую пластинку массой 25,9 г опустили в 555 г раствора сульфата железа(III) с массовой долей соли 0,1. После некоторого выдерживания пластинки в растворе ее вынули. Оказалось, что в этом растворе массовая доля сульфата железа(III) равна массовой доле образовавшейся там соли никеля(II). Определите массу пластинки, после того как ее вынули из раствора.

298. Образец сульфида алюминия массой 1,5 г внесли в 14,4 мл 10%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). После окончания реакции реакционную смсесь отфильтровали и фильтрат разбавили до объема 50 мл. Определите молярные

концентрации соединений в растворе после разбавления. Вычислите массу брома, которая может вступить во взаимодействие с полученным раствором.

299. К раствору, полученному при действии 243,8 мл 20%-го раствора серной кислоты (плотность раствора 1,14 г/мл) на 20,6 г гидроксида хрома(III), прибавили 76,05 г твердого сульфида бария; реакционную смесь слегка нагревали вплоть до окончания реакции. Какая соль содержится в растворе по окончании опыта? Какова ее массовая доля?

300. Оксид кальция, полученный при прокаливании 60 г карбоната кальция, растворен в строго необходимом количестве 36,5%-й соляной кислоты. Полученный раствор охлажден до 0 °С. При этом выпал шестиводный гидрат соли. Насыщенный раствор при указанной температуре содержит 27,2% кристаллогидрата. Вычислите массу выпавших кристаллов.

301. Какой объем (н. у.) смеси аммиака и водорода, имеющей плотность по водороду 2,0, надо пропустить через 100 г 9,8%-го раствора фосфорной кислоты, чтобы получить раствор, где массовые доли обеих кислых солей равны между собой?

302. До прекращения выпадения осадка из раствора объемом 10 мл, содержащего смесь соляной кислоты и хлорида алюминия, пришлось добавить 3,9 мл раствора аммиака с концентрацией 6,4 моль/л. Раствор выпарили, а остаток прокалили до постоянной массы 255 мг. Вычислите молярные концентрации веществ в исходном растворе.

303. В пяти пробирках находятся водные растворы сульфата натрия, ацетата свинца(II), сульфида калия, хлорида алюминия, нитрата бария. Как, не используя никаких реактивов, распознать, где какой раствор находится?

304. Имеется пять пробирок, содержащих растворы хлороводорода, хлорида кальция, нитрата серебра, карбоната калия и гидроксида натрия. Как, не пользуясь другими реактивами, установить, в какой пробирке находится каждое вещество?

305. Допишите уравнения реакций гидролиза и расставьте коэффициенты.

1) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
2) $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$
3) $AlCl_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$
4) $AlCl_3 + CH_3COONa + H_2O \rightarrow Al(OH)(CH_3COO)_2 + \ldots$
5) $CuSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow [Cu(OH)]_2CO_3 + \ldots$
6) $Na_2SiO_3 + NH_4Cl + H_2O \rightarrow$
7) $Al_4C_3 + H_2O \rightarrow$
8) $ZnSO_4 + K_2CO_3 + H_2O \rightarrow [Zn(OH)]_2CO_3 + \ldots$
9) $FeCl_3 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

306. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции, но без коэффициентов):

1) ... → $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 + H_2O$;
2) ... → $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;
3) ... → $BaCO_3 + Na_2CO_3 + H_2O$;
4) ... → $Al(OH)_3 + KBr + SO_2$;
5) ... → $Cu_2S + NH_4Cl + NH_3$;
6) ... → $AgI + NH_4I + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

307. Произведение растворимости вещества AB_3 в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD. Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте, укажите границы применимости произведения растворимости.

308. Раствор слабой одноосно́вной кислоты с концентрацией 0,23% имеет pH = 2,536. Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, а плотность раствора 1 г/мл. Диссоциацией воды можно пренебречь.

Глава 7

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 7.1. Общие сведения

Перед изучением этой главы мы настоятельно рекомендуем обратиться к § 1.6, в котором сформулированы и обсуждаются *основные понятия химии*.

Химические свойства веществ выявляются в разнообразных *химических реакциях*.

! Превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения, называются химическими реакциями.

Часто встречается также *другое определение*.

! Химической реакцией называют процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

Химические реакции записывают посредством *уравнений* или *схем*, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В уравнениях в отличие от схем число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаковое, что отражает закон сохранения массы.

В левой части уравнения пишут формулы реагентов (т. е. исходных веществ), в правой части — продуктов реакции (т. е. получаемых в результате реакции конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую части, указывает, что общее количество атомов веществ, участвующих в реакции, остается постоянным (не меняется в результате реакции). Это достигается расстановкой перед формулами, как правило, целочисленных стехиометрических коэффициентов, показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

Химические уравнения могут содержать дополнительные сведения об особенностях протекания реакции. Если химическая реакция протекает под влиянием внешних воздействий (температура,

давление, излучение и т. д.), это указывают соответствующим символом над (или под) знаком равенства.

Реакция происходит при нагревании:

$$2CaSO_4 + C \overset{t}{=} 2CaO + 2SO_2 + CO_2$$

Реакция происходит при повышенном давлении:

$$N_2 + 3H_2 \overset{p}{=} 2NH_3$$

Реакция происходит в присутствии катализатора:

$$4NH_3 + 5O_2 \overset{Pt}{=} 4NO + 6H_2O$$

Реакция инициируется воздействием электромагнитного излучения:

$$H_2 + Cl_2 \overset{h\nu}{=} 2HCl$$

Реакция инициируется воздействием электрической энергии (разряд, электролиз):

$$N_2 + O_2 \overset{\lightning}{\rightarrow} 2NO$$

Реакция происходит в присутствии водоотнимающих средств:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Концентрацию, агрегатное состояние реагирующих веществ, удаление продуктов из зоны реакции (выпадение осадка ↓, выделение газа ↑) указывают при формуле соответствующего вещества:

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2NaCl_{(т)} + H_2SO_{4(конц)} = Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Величину и знак теплового эффекта, как правило, указывают справа от уравнения реакции:

$$CO_{(г)} + H_2O = CO_{2(г)} + H_{2(г)}; \qquad \Delta H^\circ = -41 \text{ кДж}$$

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}; \qquad \Delta H^\circ = +182 \text{ кДж}$$

Классификационные признаки химических реакций. Огромное число известных химических реакций может быть сгруппировано в несколько типов реакций, которым присущи вполне определенные признаки.

В качестве классификационных признаков могут быть выбраны следующие:

1) число исходных веществ и продуктов реакции и их состав;
2) агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции;
3) число фаз, в которых находятся участники реакции;

4) природа переносимых частиц;
5) возможность протекания реакции в прямом и обратном направлениях;
6) знак теплового эффекта; по этому признаку все реакции делят на *экзотермические*, протекающие с выделением энергии в форме теплоты ($Q > 0$, $\Delta H < 0$), и *эндотермические*, протекающие с поглощением энергии в форме теплоты ($Q < 0$, $\Delta H > 0$).

Экзотермическая реакция:

$$C + O_2 = CO_2 + Q$$

Эндотермическая реакция:

$$N_2 + O_2 = 2NO - Q$$

Такие уравнения реакций называют *термохимическими*, они подробно рассмотрены в § 5.1.

Остановимся более подробно на каждом типе реакций.

§ 7.2. Классификация по числу реагентов и продуктов реакции и их составу

Реакции соединения. При этих реакциях из нескольких исходных веществ относительно простого состава получается одно вещество более сложного состава:

$$A + B + C = D$$

Как правило, эти реакции сопровождаются выделением тепла, т. е. приводят к образованию более устойчивых и менее богатых энергией соединений. Типичные реакции соединения — взаимодействие простых веществ, например металлов и неметаллов:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

или неметаллов и более активных неметаллов:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

$$S + Cl_2 = SCl_2$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

При реакции соединения *простых* веществ всегда происходят реакции *окисления–восстановления*.

Из сложных веществ (химических соединений) в реакции соединения вступают основные оксиды с кислотными оксидами:

$$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$$

или оксиды с водой:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

К этому же типу реакций относят и образование кристаллогидратов:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Реакции соединения, протекающие с участием сложных веществ, могут происходить без изменения степени окисления.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Но это могут быть и окислительно-восстановительные реакции.

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

Окислительно-восстановительные реакции соединения происходят обычно в тех случаях, когда сложное вещество содержит элемент, который может увеличивать свою степень окисления:

$$2NO + O_2 = 2NO_2, \qquad 2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5, \qquad 2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Частный случай реакций соединения — реакции полимеризации (см. гл. 32), в которых при соединении одинаковых молекул образуются *макромолекулы*. Разновидностью реакций полимеризации являются реакции *димеризации*, например:

$$2NO_2 = N_2O_4$$

Реакции разложения. Эти реакции приводят к образованию нескольких соединений из одного сложного вещества:

$$A = B + C + D$$

Продуктами разложения сложного вещества могут быть как простые, так и сложные вещества.

Из реакций разложения, протекающих без изменения степеней окисления, следует отметить разложение кристаллогидратов, оснований, кислот и солей кислородсодержащих кислот:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \overset{t}{=} CuSO_4 + 5H_2O$$
$$Cu(OH)_2 \overset{t}{=} CuO + H_2O$$
$$H_2SiO_3 \overset{t}{=} SiO_2 + H_2O$$

Легко разлагаются соли аммония, например

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Этим широко пользуются при качественном анализе, применяя для осаждения различных веществ соли аммония.

При нагревании разлагаются также соли угольной и сернистой кислот, выделяя летучие оксиды углерода и серы:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$BaSO_3 = BaO + SO_2$$

К реакциям разложения, при которых происходит окисление–восстановление, относят разложение оксидов, кислот и солей, образованных элементами в высших степенях окисления:

$$2HgO \overset{t}{=} 2Hg + O_2$$
$$4HNO_3 \overset{t}{=} 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$
$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Особенно характерны окислительно-восстановительные реакции разложения для солей азотной кислоты (см. гл. 13).

Реакции разложения органических веществ происходят, например, при крекинге:

$$C_{18}H_{38} = C_9H_{18} + C_9H_{20}$$

и при дегидрировании углеводородов:

$$C_4H_{10} = C_4H_6 + 2H_2$$

Реакции замещения. В этих реакциях чаще всего простое вещество взаимодействует со сложным, образуя другое простое вещество и другое сложное:

$$A + BC = AB + C$$

Многие реакции замещения окислительно-восстановительные.

$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$
$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$
$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

Более активный металл (восстановитель) отдает свои электроны иону менее активного металла или водорода и, наоборот, более активный неметалл отнимает электроны у менее активного (в последней реакции хлор в степени окисления +5 отнимает электроны от атомов иода — степень окисления 0, а сам восстанавливается до степени окисления 0).

Примеры реакций замещения, не сопровождающихся изменением валентных состояний атомов, немногочисленны. Следует отметить реакции оксида кремния(IV) с солями кислородсодержащих кислот, которым отвечают газообразные или летучие ангидриды:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

и отщепление воды от некоторых кислот, также имеющих летучие ангидриды:

$$6HNO_3 + P_2O_5 = 2H_3PO_4 + 3N_2O_5$$

Иногда такие реакции рассматривают как реакции обмена:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

Реакции обмена. Это реакции между двумя соединениями, которые обмениваются между собой своими составными частями:

$$AB + CD = AD + CB$$

Итак, при реакциях замещения обычно происходит окисление–восстановление. *При реакциях обмена степень окисления атомов никогда не меняется.* В реакции обмена чаще вступают сложные вещества — оксиды, основания, кислоты и соли.

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3$$

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 + 3NaCl$$

Частный случай реакций обмена — реакция нейтрализации:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

Обычно эти реакции подчиняются законам химического равновесия и протекают в том направлении, где хотя бы одно из веществ удаляется из сферы реакции в виде газа, легколетучего вещества, осадка или малодиссоциирующего (в растворе) соединения:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow,$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O,$$

$$CH_3COONa + H_3PO_4 = CH_3COOH + NaH_2PO_4.$$

Реакции переноса. При этих реакциях атом или группа атомов переходит от одной структурной единицы к другой:

$$AB + BC = A + B_2C$$

$$A_2B + 2CB_2 = ACB_2 + ACB_3$$

Например:

$$2AgCl + SnCl_2 = 2Ag + SnCl_4$$

$$H_2O + 2NO_2 = HNO_2 + HNO_3$$

Рассмотренные пять типов реакций, безусловно, не охватывают все многообразие химических реакций. Однако, если рассмотреть реакцию как сложный процесс, протекающий через несколько стадий, при классификации реакций не возникнет особых трудностей. Например:

$$2NaHCO_3 + 2NO_2 = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Эта реакция происходит в несколько стадий.

Реакция переноса: $H_2O + 2NO_2 = HNO_2 + HNO_3$

Реакции обмена: $NaHCO_3 + HNO_2 = NaNO_2 + H_2CO_3$

$NaHCO_3 + HNO_3 = NaNO_3 + H_2CO_3$

Реакция разложения: $H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$

§ 7.3. Классификация реакций по агрегатным состояниям вещества

В зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ различают несколько типов реакций.

1) Газовые реакции:

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{t} 2HCl \qquad (7.1)$$

2) Реакции в растворах:

$$NaOH_{(р\text{-}р)} + HCl_{(р\text{-}р)} = NaCl_{(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)} \qquad (7.2)$$

3) Реакции между твердыми веществами:

$$CaO_{(т)} + SiO_{2(т)} \overset{t}{=} CaSiO_{3(т)}$$

Классификация реакций по числу фаз. Под *фазой* понимают совокупность однородных частей системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенных друг от друга поверхностью раздела.

Все многообразие реакций можно разделить на два типа:

1. *Гомогенные* (однофазные) реакции. К ним относят реакции, протекающие в газовой фазе (например, реакция 7.1), и огромное число реакций в растворах (например, реакция 7.2).

2. *Гетерогенные* (многофазные) реакции. К ним относят реакции, в которых реагенты и продукты находятся в разных фазах, например:

1) газо-жидкофазные реакции

$$CO_{2(г)} + NaOH_{(р\text{-}р)} = NaHCO_{3(р\text{-}р)}$$

2) газо-твердофазные реакции

$$CO_{2(г)} + CaO_{(т)} = CaCO_{3(т)}$$

3) жидко-твердофазные реакции

$$Na_2SO_{4(р\text{-}р)} + BaCl_{2(р\text{-}р)} = BaSO_{4(т)} + 2NaCl_{(р\text{-}р)}$$

4) жидко-газотвердофазные реакции

$$Ca(HCO_3)_{2(р\text{-}р)} + H_2SO_{4(р\text{-}р)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + CaSO_{4(т)}\downarrow$$

§ 7.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц

Протолитические реакции. В этих реакциях происходит перенос протона от одних реагирующих веществ к другим.

В основе этой классификации лежит *протолитическая теория* кислот и оснований, в соответствии с которой кислотой считают любое вещество, отдающее протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон, например:

$$\underset{\text{кислота I}}{CH_3COOH} + \underset{\text{основание I}}{H_2O} = \underset{\text{основание II}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{кислота II}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{основание I}}{NH_3} + \underset{\text{кислота II}}{H_2O} = \underset{\text{кислота I}}{NH_4^+} + \underset{\text{основание II}}{OH^-}$$

К протолитическим реакциям относят реакции нейтрализации и гидролиза.

Окислительно-восстановительные реакции. К таковым относят реакции, в которых реагирующие вещества обмениваются электронами и *при этом изменяются степени окисления* атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Например:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

$$FeS_2 + 8HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 5NO + 2H_2SO_4 + 2H_2O$$

$$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_2H_6O_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Многие окислительно-восстановительные имеют очень важное значение; их рассмотрению посвящена глава 8.

Реакции комплексообразования. К этим реакциям относят реакции, в которых происходит перенос электронной пары с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например:

$$Cu(NO_3)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$$

$$Fe + 5CO = [Fe(CO)_5]$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Характерная особенность подобных реакций состоит в том, что образование новых соединений, называемых *комплексными*, происходит без изменения степени окисления.

Реакции атомно-молекулярного обмена. К данному типу реакций относят многие реакции замещения органических веществ, протекающие по радикальному, электрофильному или нуклеофильному механизму.

§ 7.5. Обратимые и необратимые химические реакции

Обратимыми называют химические реакции, продукты которых при тех же условиях, при которых они получены, способны реагировать друг с другом с образованием исходных веществ.

Например, при нагревании иодоводорода в замкнутом объеме до температуры 500 °С 24% молекул HI распадается на водород и иод:

$$2HI = H_2 + I_2$$

Равные количества иода и водорода в этих же условиях соединяются в иодоводород с выходом 76%:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Уравнение обратимых реакций принято записывать следующим образом:

$$A + B \rightleftarrows AB$$

Две противоположно направленные стрелки указывают на то, что при одних и тех же условиях одновременно протекает прямая и обратная реакции, например:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Необратимыми называют такие реакции, продукты которых не способны реагировать друг с другом с образованием исходных веществ. Примерами необратимых реакций могут служить разложение бертолетовой соли при нагревании

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

и окисление глюкозы кислородом воздуха

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

Большинство органических реакций, в отличие от неорганических, обратимые. Подробнее об обратимых реакциях см. в § 5.3.

Задачи с решениями

Задача 45. Составьте уравнения реакций, которые соответствуют схемам.

1) Реакция нейтрализации → X + ...

2) Реакция замещения → Y + ...

3) X + Y → две соли.

Решение. Начнем с конца. Две соли можно получить по обменной (необратимой, когда одна соль выпадает в осадок) реакции между двумя другими солями. Поэтому надо выбрать соли X и Y. Затем одну из солей получить по реакции между кислотой и основани-

ем (реакция нейтрализации), а другую — по реакции замещения. Пусть X = Na_2SO_4, Y = $BaCl_2$.

1) $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$
2) $Ba + 2HCl = BaCl_2 + H_2\uparrow$
3) $Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

Задача 46. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:

$$A \xrightarrow[\text{замещения}]{\text{реакция}} B \xrightarrow[\text{соединения}]{\text{реакция}} C \xrightarrow[\text{нейтрализации}]{\text{реакция}} D \xrightarrow[\text{разложения}]{\text{реакция}} E$$

Решение. Ключ к решению — реакция нейтрализации. Вещество C — кислота или основание, тогда B — кислотный или основный оксид или вода. Воду можно получить по реакции замещения между водородом и оксидом металла. Далее кислоту или основание C надо выбирать так, чтобы соль D при нагревании разлагалась. Например, D — любой нитрат.

Итак, возможное решение: A = CuO, B = H_2O, C = HNO_3, D = $NaNO_3$, E = O_2. Уравнения реакций:

$$CuO + H_2 \overset{t}{=} Cu + H_2O$$
$$H_2O + N_2O_5 = 2HNO_3$$
$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$
$$2NaNO_3 \overset{t}{=} 2NaNO_2 + O_2$$

Задачи для самостоятельного решения

309. Приведите пример обменной реакции, в результате которой из соли A можно получить соль B. 1 моль вещества A содержит 5 моль атомов, а 1 моль B — 2 моль атомов.

310. Приведите примеры реакций разложения, в результате которых образуются три вещества, каждое вещество содержит кислород.

311. Приведите примеры реакций соединения между тремя веществами, каждое вещество содержит кислород.

312. Приведите примеры реакций соединения, разложения, обмена и замещения. Во всех предложенных вами уравнениях в правой или левой части должно фигурировать одно и то же произвольно выбранное вами вещество.

313. Приведите пример реакции горения сложного неорганического вещества.

314. Приведите по два примера необратимых и обратимых химических реакций.

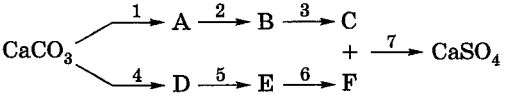
315. Напишите уравнение реакции разложения соли, при нагревании которой образуется одно простое вещество и два сложных.

316. Приведите примеры реакций разложения, в результате которых образуются:
а) два сложных вещества;
б) два простых вещества;
в) простое и сложное вещества.

317. Приведите примеры реакций разложения, в результате которых образуются:
а) одно простое вещество и два сложных;
б) три сложных вещества;
в) два простых вещества и одно сложное.

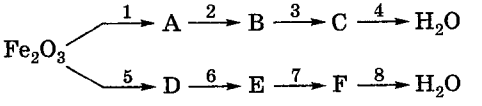
318. Приведите примеры реакций соединения и разложения,
а) протекающих без изменения степеней окисления всех элементов;
б) относящихся к окислительно-восстановительным.

319. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



1 — реакция разложения; 2 и 5 — реакции соединения; остальные — реакции обмена.

320. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



1 — реакция замещения; 2 — реакция соединения; 3, 5, 6, 7 — реакции обмена, 4 и 8 — реакции разложения.

Глава 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 8.1. Общие понятия

На основе изменения степеней окисления химические реакции делят на две большие группы.

1. Реакции, протекающие *без изменения степеней окисления* элементов, например:

$$BaCl_2 + K_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2KCl$$

2. *Окислительно-восстановительные реакции*, протекающие *с изменением степеней окисления* всех или некоторых (хотя бы даже одного) элементов, например:

$$\overset{0}{2Zn} + \overset{0}{O_2} = \overset{+2\,-2}{2ZnO}, \quad \overset{+2\,-2}{CuO} + \overset{0}{H_2} = \overset{0}{Cu} + \overset{+1\,-2}{H_2O}$$

$$\overset{+1\,-2}{2H_2S} + \overset{+4\,-2}{SO_2} = \overset{0}{3S} + \overset{+1\,-2}{2H_2O}$$

$$\overset{0}{Cl_2} + \overset{+1-2+1}{2KOH} = \overset{+1-1}{KCl} + \overset{+1+1-2}{KClO} + \overset{+1\,-2}{H_2O}$$

Окисление — процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Если атом отдает свои электроны, он приобретает положительный заряд, например:

$$Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$$

Если отрицательно заряженный ион, например Cl^-, отдает электрон, он становится нейтральным атомом.

$$Cl^- - e = Cl^0$$

Если положительно заряженный ион или атом отдает электроны, его положительный заряд увеличивается на число отданных электронов:

$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$
$$S^{+4} - 2e = S^{+6}$$
$$Mn^{+4} - 2e = Mn^{+6}$$

Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

Если атом присоединяет электроны, он превращается в отрицательно заряженный ион:

$$S^0 + 2e = S^{2-}$$

$$Br^0 + e = Br^-$$

Если положительно заряженный ион принимает электроны, его заряд уменьшается, например:

$$Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$$

$$S^{+6} + 2e = S^{+4}$$

Положительно заряженный ион также может превращаться в нейтральный атом:

$$H^+ + e = H^0$$

$$Al^{3+} + 3e = Al^0$$

Окислитель — атом, молекула или ион, *принимающий* электроны. **Восстановитель** — атом, молекула или ион, *отдающий* электроны. *Окислитель восстанавливается, восстановитель окисляется*[1].

Следует помнить, что рассмотрение окисления (восстановления) как процесса отдачи (и принятия) электронов атомами или ионами не всегда отражает истинное положение, так как во многих случаях происходит не полный перенос электронов, а только смещение электронного облака от одного атома к другому.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) не имеет значения, какая связь образуется — ионная или ковалентная. Поэтому далее при обсуждении ОВР будем говорить просто о присоединении или отдаче электронов независимо от типа связи.

Тем не менее, *чтобы отличить реально существующие ионы от «гипотетических» ионов* (последние обычно в составе молекул, не способных диссоциировать, например ZnO, или сложных реально существующих ионов, например сульфат-иона) *принято в случае реального иона* ставить знак «+» или «−» *после* величины заряда. Для *«гипотетического иона»* знак заряда принято ставить *перед* численным значением степени окисления. Например, один из самых известных окислителей перманганат калия $KMnO_4$ при диссоциации дает реально существующие ионы K^+ и MnO_4^-, последний ион содержит марганец в степени окисления (+7) и кислород в степени окисления (−2). Сульфат железа(III) состоит из ионов Fe^{3+} и SO_4^{2-}; сульфат-ион содержит серу в степени окисления (+6) и кислород в степени окисления (−2). Сульфид железа FeS — труднорастворимое вещество и практически не дает ионов в раствор, поэтому в уравнении ОВР с участием FeS при символе элемента записывают степень окисления, Fe^{+2} и S^{-2}; сульфид калия K_2S, наоборот, очень хорошо растворяется в воде и, диссоциируя, образует ионы K^+ и S^{2-}.

---

[1] Частный случай реакций окисления–восстановления — электролиз, где на электродах осуществляется непосредственная передача электронов.

§ 8.2. Восстановители и окислители

Восстановители. Еще раз отметим, что восстановителями могут быть нейтральные атомы, отрицательно заряженные ионы неметаллов, положительно заряженные ионы металлов в низшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления.

Типичные восстановители представлены элементами, атомы которых на внешнем энергетическом уровне имеют от 1 до 3 электронов; это прежде всего многочисленные *металлы*. Восстановительные свойства могут проявлять и неметаллы, например водород, углерод, бор и другие. Восстановитель отдает электроны:

$$Э - ne = Э^{n+}$$

К сильным восстановителям относятся элементы, атомы которых обладают большими атомными радиусами; это атомы элементов главных подгрупп двух первых групп Периодической системы (щелочные и щелочноземельные металлы), а также Al, Fe и Zn.

В главных подгруппах Периодической системы восстановительная способность нейтральных атомов увеличивается с радиусом атома. Так, в ряду Na – Fr более слабым восстановителем является Na, а более сильным — Fr, который считают самым сильным восстановителем из всех элементов.

Сильными восстановителями могут быть также отрицательно заряженные ионы неметаллов $Э^{n-}$, так как при определенных условиях они могут отдавать не только слабоудерживаемые избыточные электроны, но и электроны со своего внешнего уровня. При этом *чем активнее неметалл как окислитель, тем слабее его восстановительная способность в состоянии отрицательного иона*. И наоборот, *чем менее активен неметалл как окислитель, тем активнее он в состоянии отрицательного иона как восстановитель*.

При одинаковом заряде отрицательно заряженных ионов восстановительная способность увеличивается с радиусом атома. Например, в группе галогенов ион I^- обладает наибольшей восстановительной способностью по сравнению с ионами Br^-, Cl^- и F^-, причем ион F^- вообще не проявляет восстановительных свойств.

Восстановительные свойства могут проявлять ионы металлов в состоянии низшей валентности, например:

$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$

$$Cu^{+} - e = Cu^{2+}$$

$$Mn^{2+} - 2e = Mn^{+4}$$

Сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, например SO_3^{2-}, NO_2^-, MnO_2, CO, тоже проявляют восстановительные свойства.

Перечислим восстановители, имеющие большое значение в практической химии; сюда же отнесем электролиз.

1. *Углерод* широко применяется для восстановления металлов из оксидов.

$$C + FeO = Fe + CO$$
$$C + 2CuO = 2Cu + CO_2$$

Восстановительные свойства углерод проявляет также в реакции получения водяного газа.

$$C + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO$$

2. *Оксид углерода(II)* играет важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов.

$$CO + 3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$CO + Fe_3O_4 = 3FeO + CO_2$$
$$CO + FeO = Fe + CO_2$$
$$CO + PbO = Pb + CO_2$$

Соли тяжелых металлов в растворе восстанавливаются при пропускании CO до свободных металлов при обычных температурах.

$$CO + PdCl_2 + H_2O = Pd\downarrow + 2HCl + CO_2$$

Таким способом получают палладиевую чернь — прекрасный катализатор гидрирования разнообразных органических соединений.

3. *Сульфит и гидросульфит натрия* применяют для восстановления: первый — в фотографии, второй — в текстильной промышленности для уничтожения следов хлора при отбеливании.

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

4. *Активные металлы*, например натрий, используют в промышленности для получения элементов подгруппы титана в свободном виде:

$$4Na + TiCl_4 = Ti + 4NaCl$$

Алюминий используют в реакциях алюминотермии:

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$$
$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

5. *Водород*. В настоящее время водород применяют в промышленных масштабах для получения чистого вольфрама, молибдена, германия.

$$GeO_2 + 2H_2 \overset{t}{=} Ge + 2H_2O$$

6. *Электролиз* — окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием электрического тока и сопровождающийся восстановлением катиона на катоде и окислением аниона на аноде (подробнее см. § 8.5).

Окислители. Напомним, что окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы, положительно заряженные ионы металлов, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в высшей или промежуточной степени окисления.

Типичные окислители — атомы элементов в высшей или промежуточной степени окисления, на внешнем электронном уровне которых 7, 6, 5 или 4 электрона. Самые сильные окислители среди простых веществ находятся в VI и VII группах Периодической системы; атомы этих элементов принимают один или два электрона. Самые слабые окислители — атомы IV группы, они могут принимать четыре электрона.

Отметим, что в VI и VII группах Периодической системы окислительные свойства ослабевают с увеличением атомных радиусов, поэтому *из простых веществ самый сильный окислитель — фтор.*

Положительно заряженные ионы металлов обладают разной окислительной способностью; все они способны принимать электроны, т. е. восстанавливаться. Наиболее сильные окислители — ионы металлов в высокой степени окисления. Например, для Fe^{2+}, Cr^{3+} характерны восстановительные свойства, а для Cu^{2+}, Fe^{3+} — окислительные. Так, в реакции $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4$ восстановитель — ион Fe^{2+}, в реакции $FeCl_3 + KI$ окислитель — ион Fe^{3+}.

К типичным окислителям относятся ионы и молекулы, содержащие атомы металлов в высшей степени окисления, например $KMnO_4$ (Mn^{+7}), $K_2Cr_2O_7$ (Cr^{+6}) и т. п.

Сильными окислителями являются также ионы или молекулы, содержащие неметаллы в положительной степени окисления, например азотная кислота HNO_3 (N^{+5}), концентрированная серная кислота H_2SO_4 (S^{+6}), бертолетова соль $KClO_3$ (Cl^{+5}) и т. п.

Особенно важно хорошо понимать, что окислителем часто могут быть ионы водорода, например в реакциях металлов с бескислородными кислотами и водными растворами многих кислородсодержащих кислот (кроме азотной):

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Fe^0 - 2e = Fe^{2+} \ (Fe^0 \text{ — восстановитель});$$
$$2H^+ + 2e = H_2^0 \ (H^+ \text{ — окислитель})$$
$$Zn + H_2SO_{4(разб)} = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Zn^0 - 2e = Zn^{2+} \ (Zn^0 \text{ — восстановитель})$$
$$2H^+ + 2e = H_2 \ (H^+ \text{ — окислитель})$$

Аналогично ион водорода H^+ — окислитель в реакциях активных металлов с водой:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$
$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

или с водными растворами щелочей:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Приведем окислители, часто используемые в технике или в лабораториях.

1. *Кислород* применяют для интенсификации металлургических процессов, в производстве серной и азотной кислот и т. д. (еще более сильный окислитель — *озон*).
2. *Азотная кислота* HNO_3 — один из самых сильных окислителей. Она окисляет многие металлы, а в смеси с соляной кислотой (*царская водка*) способна окислять даже золото.
3. *Концентрированная серная кислота* H_2SO_4 принадлежит к довольно сильным окислителям, особенно при нагревании. Проявляя окислительные свойства, H_2SO_4 чаще всего восстанавливается до сернистого газа SO_2, а с более сильными восстановителями может восстанавливаться до свободной серы S или до сероводорода H_2S.

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$3H_2S + H_2SO_4 = 4S + 4H_2O$$
$$8KI + 5H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + H_2S + 4I_2 + 4H_2O$$

4. *Оксид марганца*(IV) MnO_2 применяется при получении хлора из соляной кислоты в лабораторных условиях.
5. *Перманганат калия* $KMnO_4$ — очень сильный окислитель. Он широко используется в лабораториях. Продукты восстановления $KMnO_4$ зависят от среды, в которой протекает реакция (см. гл. 17).
6. *Хромат калия* K_2CrO_4 и *дихромат калия* $K_2Cr_2O_7$ широко используют в лабораториях (см. гл. 17).
7. *Галогены* (F_2, Cl_2, Br_2) и *кислородные соединения хлора и брома* (см. гл. 11).
8. *Электролиз* используют и для восстановления (на катоде), и для окисления (на аноде) различных ионов.

§ 8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций (ОВР) необходимо определить восстановитель, окислитель и число отдаваемых и принимаемых электронов.

Стехиометрические коэффициенты в уравнениях ОВР подбирают так, чтобы выполнялся *электронный* или *электронно-ионный баланс* (так называемый *метод полуреакций*).

Составим уравнение ОВР с подбором стехиометрических коэффициентов и проанализируем реакцию окисления сульфида меди(I) концентрированной азотной кислотой:

$$Cu_2S + HNO_{3(конц)} \rightarrow$$

В первую очередь определим возможные продукты реакции. Азотная кислота — сильный окислитель, поэтому сульфид-ион может быть окислен до максимальной степени окисления серы S^{+6} (H_2SO_4), а Cu^+ — до Cu^{+2}; HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2 (набор конкретных продуктов определяется концентрациями реагентов, температурой и т. п.). Выберем следующий возможный вариант схемы реакции:

$$Cu_2S + HNO_{3(конц)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO\uparrow \qquad (8.1)$$

В левой или правой части этой схемы (мы пока не знаем где) может находиться H_2O.

Применим **метод электронно-ионного баланса.** Суть этого метода в двух очень простых и очень важных утверждениях. *Во-первых*, надо рассматривать переход электронов от одних частиц к другим *с обязательным учетом кислотности среды* (кислая, щелочная или нейтральная). *Во-вторых*, при составлении уравнения электронно-ионного баланса *записывают только те частицы, которые реально существуют* при протекании данной ОВР: в виде ионов записывают только реально существующие катионы или анионы; слабые электролиты, нерастворимые вещества и газы з*аписывают в молекулярной форме*.

При составлении уравнений окисления–восстановления для уравнивания числа атомов водорода и атомов кислорода слева и справа в схему дописывают в зависимости от среды молекулы воды и ионы водорода (*кислая среда*) или молекулы воды и гидроксид-ионы (*щелочная среда*).

Рассмотрим *полуреакцию окисления*. Молекула Cu_2S (очень плохо растворимое вещество) превращается в ион Cu^{2+} и сульфат-ион SO_4^{2-} ($Cu(NO_3)_2$ и H_2SO_4 полностью диссоциируют на ионы):

$$Cu_2S \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Чтобы уравнять кислород, слева нужно добавить $4H_2O$, справа $8H^+$ (среда кислая):

$$Cu_2S + 4H_2O \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$$

Имеем справа заряд 10+, слева 0, поэтому Cu_2S отдает 10 электронов:

$$Cu_2S + 4H_2O - 10e \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$$

Рассмотрим теперь *полуреакцию восстановления* нитрат-иона:

$$NO_3^- \rightarrow NO$$

Чтобы уравнять кислород, справа добавляем $2H_2O$, а слева — $4H^+$:

$$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$$

Для уравнивания заряда прибавим слева 3 электрона:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$$

Окончательно имеем:

$$\begin{array}{r|l} 3 & Cu_2S + 4H_2O - 10e \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ \\ 10 & NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O \end{array}$$

$$3Cu_2S + 12H_2O + 10NO_3^- + 40H^+ = 6Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 24H^+ + 10NO\uparrow + 20H_2O$$

Сократив на $24H^+$ и $12H_2O$ слева и справа, получим итоговое сокращенное уравнение ОВР.

$$3Cu_2S + 10NO_3^- + 16H^+ = 6Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 10NO\uparrow + 8H_2O$$

$$+ \quad + \quad + \quad +$$

$$12NO_3^- \quad 6H^+ \quad 12NO_3^- \quad 6H^+$$

Прибавим, как показано, соответствующее количество ионов NO_3^- и H^+, чтобы уравнять молекулярное уравнение реакции.

$$3Cu_2S + 22HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO\uparrow + 8H_2O$$

Обратите внимание, что для определения количества отданных и принятых электронов нам *ни разу не пришлось определять степень окисления элементов*. Кроме того, при учете влияния среды автоматически определили, что H_2O находится в правой части уравнения. Несомненно, этот метод имеет большой *химический смысл*.

Влияние среды на протекание ОВР. Разобранный пример наглядно иллюстрирует метод электронно-ионного баланса для случая ОВР в кислой среде. Выше мы уже подчеркивали, что среда влияет на протекание ОВР. Чтобы «прочувствовать» влияние среды, рассмотрим окисление одного и того же вещества (Na_2SO_3) одним и тем же окислителем ($KMnO_4$) в разных средах.

Сначала запишем схему ОВР в *кислой среде*[1].

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \qquad (8.2)$$

Прежде всего нужно определить, какие продукты образуются. В Na_2SO_3 натрий находится в виде иона Na^+, т. е. он уже окислен (отдал электрон), поэтому ион Na^+ не может быть восстановителем. Может быть, ион Na^+ проявляет окислительные свойства? Но мы уже знаем, что если металл в свободном состоянии — сильный восстановитель (а натрий — очень сильный восстановитель), его ион —

[1] Для создания кислой среды обычно добавляют серную кислоту, а щелочной — гидроксид натрия (едкий натр), гидроксид калия (едкое кали).

слабый окислитель. Поэтому ион Na^+ в присутствии более сильного окислителя не может быть окислителем.

Сера в ионе SO_3^{2-} находится в промежуточной степени окисления (S^{+4}) и в зависимости от условий реакции может отдавать или принимать электроны. При взаимодействии с таким сильным окислителем, как перманганат калия $KMnO_4$, ион SO_3^{2-} проявляет восстановительные свойства путем изменения степени окисления серы от S^{+4} до S^{+6}. Кажется, что кислород O^{-2} в ионе SO_3^{2-} мог бы проявлять восстановительные свойства, но, поскольку свободный кислород сильный окислитель, O^{-2} не может быть восстановителем в присутствии более сильного восстановителя S^{+4}.

В $KMnO_4$ ион калия K^+, аналогично иону Na^+ в Na_2SO_3, восстановительных свойств проявлять не может. В ионе MnO_4^- марганец находится в степени окисления +7. Это очень сильный окислитель и *в зависимости от условий реакции может принимать разное число электронов*. При этом Mn(+7) может восстанавливаться до степени окисления +2, +4 и +6. Проявлять восстановительные свойства Mn^{+7}, конечно, не может, так как он находится в максимальной степени окисления.

Двухвалентный кислород в анионе MnO_4^- аналогично кислороду в ионе SO_3^{2-} не может быть восстановителем. В реакции участвует разбавленная серная кислота, которая не проявляет окислительно-восстановительных свойств. Следовательно, ион SO_3^{2-} в Na_2SO_3— *восстановитель*, он отдает 2 электрона и превращается в ион SO_4^{2-}; ион MnO_4^- в $KMnO_4$ — *окислитель, в кислой среде* он принимает 5 электронов и переходит в катион Mn^{2+}.

Таким образом, в правой части схемы реакции (8.2) можно написать формулы образующихся соединений:

$$\overset{+4}{Na_2SO_3} + \overset{+7}{KMnO_4} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_3} + \overset{+2}{MnSO_4} + K_2SO_4 + H_2O \quad (8.3)$$

В этой схеме надо подобрать коэффициенты. Снова используем метод электронно-ионного баланса и прием, рассмотренный выше на примере реакции (8.1). Формально, если кислородсодержащий ион превращается в бескислородный ион ($MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$), избыточные атомы кислорода окислителя связываются в воду ($MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$) и, наоборот, если ион восстановителя превращается в ион с бóльшим содержанием кислорода (например, $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$), недостающие атомы кислорода берутся из воды ($SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$).

Таким образом, можно записать две *полуреакции*:

$$MnO_4^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \quad (1)$$

$$SO_3^{2-} + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (2)$$

Далее необходимо выполнить закон электронейтральности: суммарное число зарядов продуктов реакции равно суммарному числу зарядов исходных веществ.

В полуреакции (1) сумма зарядов продуктов равна 2+ (Mn^{2+}). Этот же суммарный заряд должен быть и слева (исходные вещества), т. е. в полуреакции (1) справа надо добавить +5е. Рассуждая аналогично, находим, что в полуреакции (2) справа нужно вычесть 2е. Теперь нужно учесть, что число электронов, принятых окислителем (ион MnO_4^-), всегда равно числу электронов, отданных восстановителем. Для этого левую и правую части полуреакции (1) умножим на 2, а левую и правую части полуреакции (2) — на 5:

$$\begin{array}{c|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \\ 5 & SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+ \end{array}$$

Суммируем:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e = 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
$$5SO_3^{2-} + 5H_2O - 10e = 5SO_4^{2-} + 10H^+$$
$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_3^{2-} + 5H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 10H^+$$

Сокращая подобные члены (одинаковые ионы и молекулы) в левой и правой частях уравнения, получаем уравнение электронно-ионного баланса:

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5SO_3^{2-} = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Далее определяем ионы, которые изменяются (MnO_4^-, SO_3^{2-}) и не изменяются (K^+, Na^+, SO_4^{2-}) до и после реакции, и составляем молекулярное уравнение:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O. \quad (8.4)$$

Составим уравнение реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в *щелочной среде*:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow$$

Здесь участвуют те же исходные вещества, что и в предыдущей, но реакция происходит в щелочной среде, поэтому эти вещества проявляют иные окислительно-восстановительные свойства.

В Na_2SO_3 ион SO_3^{2-} — восстановитель, как и в кислой среде; он отдает два электрона и переходит в ион SO_4^{2-}. В $KMnO_4$ ион MnO_4^- — *окислитель*, но в *щелочной среде* он принимает лишь один электрон и *восстанавливается до манганат-иона* MnO_4^{2-}.

Как сильный окислитель ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2}; в нейтральной (или слабощелочной) MnO_4^- — менее сильный окислитель, и *восстанавление идет* до Mn^{+4} (MnO_2); в *сильнощелочной* MnO_4^- — еще более слабый окислитель, и *восстанавление останавливается* на Mn^{+6} (MnO_4^{2-}). Объясняется это следующим образом. Кислоты при диссоциации образуют ионы гидроксония H_3O^+, которые сильно поляризуют ионы MnO_4^- и ослабляют связи марганца с кислородом (способствуя тем самым усилению действия восстановителя). В нейтральной

среде поляризующее действие молекул воды значительно слабее влияния ионов гидроксония H_3O^+, поэтому ионы MnO_4^- поляризуются гораздо меньше. В сильнощелочной среде гидроксид-ионы даже несколько упрочняют связь Mn–O, вследствие чего эффективность действия восстановителя уменьшается, и MnO_4^- принимает только один электрон.

Учитывая это, запишем в правой части схемы реакции формулы продуктов:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow Na_2SO_4 + K_2MnO_4 + H_2O \qquad (8.5)$$

Запишем полуреакцию восстановления $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ и окисления $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ с учетом изменения кислородного состава ионов. В данном случае в растворе существуют гидроксид-ионы OH^- и молекулы воды H_2O, поэтому, если бескислородный ион, атом или молекула превращается в кислородсодержащий (например, $Si \rightarrow SiO_3^{2-}$) или, как в нашем случае, кислородсодержащий ион-восстановитель превращается в ион с бóльшим содержанием кислорода, недостающие атомы кислорода берутся из гидроксид-ионов (щелочная среда).

Рассуждая, как для реакции (8.3) в кислой среде, получим:

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- + e = MnO_4^{2-} \\ 1 & SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O \end{array}$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Тогда молекулярное уравнение реакции имеет вид

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O \qquad (8.6)$$

Наконец, разберем схему реакции окисления Na_2SO_3 перманганатом калия в *нейтральной среде*:

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + MnO_2\downarrow + KOH$$

Учитывая, что в результате реакции образуется щелочь, напишем электронно-ионное уравнение данной реакции, считая, что в реакции участвуют молекулы воды и гидроксид-ионы.

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^- \\ 3 & SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} + 6OH^- = 2MnO_4^{2-} + 8OH^- + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Сокращая подобные члены в уравнении (3), получаем суммарное ионное уравнение реакции:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

На основании коэффициентов суммарного уравнения расставляем коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH \qquad (8.7)$$

Метод электронного баланса. Для нахождения стехиометрических коэффициентов в схеме ОВР *обязательно надо найти степени окисления* атомов элементов. Используя данный подход, снова уравняем схему реакции (8.1) (выше мы применили к этой реакции метод полуреакций).

Процесс восстановления описывается просто:

$$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$$

Сложнее составить схему окисления, поскольку окисляются сразу два элемента Cu и S, имеющие степень окисления +1 и −2 соответственно, поэтому окисляются одновременно два атома меди и один атом серы:

$$2Cu^{+} - 2e \rightarrow 2Cu^{2+}$$
$$S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6}$$

Подведем баланс:

$$\begin{array}{r|l} 10 & N^{+5} + 3e = N^{+2} \\ 3 & 2Cu^{+} + S^{-2} - 10e = 2Cu^{2+} + S^{+6} \end{array}$$
$$10N^{+5} + 6Cu^{+} + 3S^{-2} = 10N^{+2} + 6Cu^{2+} + 3S^{+6}$$

С полученным уравнением баланса нужно еще немного поработать; видно, что 10 HNO_3 идут на окисление $3Cu_2S$ и еще 12 HNO_3 необходимы для образования $Cu(NO_3)_2$:

$$3Cu_2S + 22HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO\uparrow$$

Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть нужно добавить 8 H_2O:

$$3Cu_2S + 22HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 10NO + 8H_2O$$

Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет преимущество при подборе коэффициентов во многих ОВР, в частности *с участием органических соединений*, в которых процедура определения степеней окисления достаточно сложная.

Рассмотрим, например, реакцию окисления этилена при пропускании этилена в водный раствор перманганата калия. В результате реакции этилен окисляется до этиленгликоля $HOCH_2CH_2OH$, перманганат восстанавливается до оксида марганца(IV); кроме того, образуется также гидроксид калия (см. итоговое уравнение баланса).

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^{-} \\ 3 & C_2H_4 + 2OH^{-} - 2e \rightarrow C_2H_6O_2 \end{array}$$
$$2MnO_4^{-} + 4H_2O + 3C_2H_4 + 6OH^{-} \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 8OH^{-} + C_2H_6O_2$$

После сокращения подобных членов записываем итоговое уравнение в молекулярном виде.

$$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_2H_6O_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Заметим, что процедура определения степеней окисления бывает сложной не только в случае органических соединений, но и «простых» неорганических соединениях. Так, широко используемый в красильной промышленности тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ содержит серу в различных степенях окисления:



Поэтому подобрать коэффициенты для схемы ОВР (8.8) довольно трудно.

$$Na_2S_2O_3 + HOCl + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NaCl + HCl \qquad (8.8)$$

Здесь следует применить электронно-ионный метод подбора коэффициентов.

$$\begin{array}{r|l} 1 & S_2O_3^{2-} + 5H_2O - 8e = 2SO_4^{2-} + 10H^+ \\ 4 & OCl^- + 2H^+ + 2e = Cl^- + H_2O \end{array}$$

$$S_2O_3^{2-} + 5H_2O + 4OCl^- + 8H^+ = 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 4Cl^- + 4H_2O$$

Сокращая подобные члены, получаем суммарное электронно-ионное уравнение.

$$S_2O_3^{2-} + 4OCl^- + H_2O = 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 4Cl^-$$

На основании суммарного электронно-ионного уравнения расставляем коэффициенты в молекулярном уравнении.

$$Na_2S_2O_3 + 4HOCl + H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 2HCl$$

§ 8.4. Количественные характеристики ОВР

В реальных условиях возможность протекания ОВР связана с влиянием нескольких факторов: природа окислителя и восстановителя, кислотность среды, температура и т. д.

В качестве критерия протекания ОВР используют стандартный *окислительно-восстановительный потенциал* (ОВ-потенциал, редокс-потенциал или стандартный потенциал). Этот важный параметр ОВР характеризует их главную особенность — перенос электронов от восстановителя к окислителю.

Химические реакции, сопровождаемые возникновением электрического тока или происходящие под действием электрического тока, называют *электрохимическими*. Рассмотрим несколько несложных электрохимических реакций.

При контакте двух химически или физически разнородных материалов на границе возникает *разность потенциалов*. Наибольший интерес представляют контакты: металл(1) – металл(2), металл –

раствор соли металла, раствор электролита(1) – раствор электролита(2) и т. д. Изменение потенциала при переходе через границу раздела двух проводников происходит резко — говорят, что имеет место *скачок потенциала*.

Величина скачка потенциала зависит от природы контактирующих материалов, между которыми происходит обмен заряженными частицами; в результате создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению *двойного электрического слоя*, моделью которого может служить заряженный конденсатор с определенной разностью потенциалов между обкладками.

Известно, что энергия, высвобождающаяся при ОВР, может быть превращена в электрическую энергию. На практике это осуществляется в *гальваническом элементе*.

Рассмотрим простейший гальванический элемент — элемент Якоби–Даниэля, в котором протекает следующая ОВР:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu\downarrow \qquad (8.9)$$

Устройство гальванического элемента основано на том, что электроны от восстановителя (Zn) переносятся к окислителю (Cu^{2+}) по внешней цепи и могут совершать работу электрического тока.

В один сосуд, который содержит раствор соли цинка (например, $ZnSO_4$), погружен цинковый электрод. В другом сосуде медный электрод погружен в раствор соли меди (например, $CuSO_4$). Сосуды соединены стеклянной трубкой, обычно заполненной концентрированным раствором электролита (NaCl или NH_4NO_3). Этот солевой «мостик» служит ионным проводником между двумя сосудами и не допускает смешения растворов сульфата цинка и сульфата меди(II).

При погружении в раствор электрод приобретает электрический заряд. Разность потенциалов между электродом и раствором называют *электродным потенциалом*, величина и знак (+) или (–) электродного потенциала зависят от природы материала электрода и раствора, в котором он находится.

Если цинковый и медный электроды соединить металлической проволокой, электроны с цинкового электрода устремляются к медному — во внешней цепи возникает электрический ток (стрелка вольтметра отклоняется).

Наблюдаемая разность потенциалов обусловлена ОВ-реакцией между цинком и ионами меди и называется электродвижущей силой (э. д. с.) Электроны образуются в полуреакции окисления $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (происходит растворение цинкового электрода) и по внешней цепи (проволоке) поступают на медный электрод, где соединяются с ионами Cu^{2+} из раствора, $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.

В итоге, с цинкового электрода растворяются все новые и новые количества ионов Zn^{2+}, а на медном электроде разряжаются ионы Cu^{2+}, т. е. выделяется металлическая медь Cu.

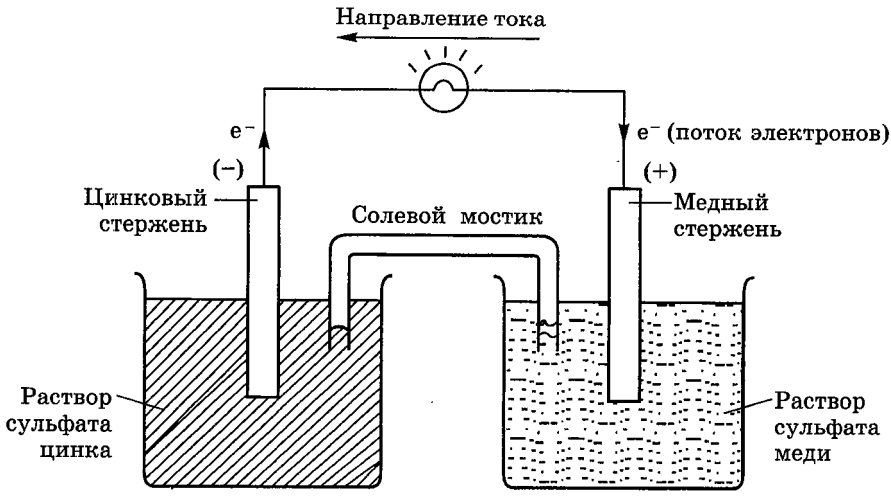


Рис. 8.1. Схема гальванического элемента Якоби–Даниэля

Направление тока условились считать обратным направлению движению электронов[1]. Следовательно, ток во внешней цепи направлен от меди к цинку (см. рис. 8.1).

Ток течет от точки с более высоким потенциалом к точке с более низким потенциалом; знак (+) приписывают медному электроду, знак (−) — цинковому и измеренная разность потенциалов считается положительной. *Теоретически в гальваническом элементе можно использовать любую ОВР.*

Ряд стандартных электродных потенциалов (электрохимический ряд напряжений). Разность потенциалов на границе «вещество электрода – раствор» служит количественной характеристикой способности вещества (как металлов, так и неметаллов) переходить в раствор в виде ионов, т. е. это характеристика окислительно-восстановительной пары. Такую разность потенциалов называют *электродным потенциалом.*

Методов измерения абсолютных величин электродных потенциалов не существует, поэтому условились измерять потенциалы по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду* (часто его также называют электродом сравнения), потенциал которого условно принят за нуль. Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в раствор кислоты с концентрацией ионов H^+ 1 моль/л и омываемой струей газообразного водорода при стандартных условиях (рис. 8.2).

[1] Это исторически сложилось так, потому что под электрическим током первоначально понимали перенос положительных зарядов.

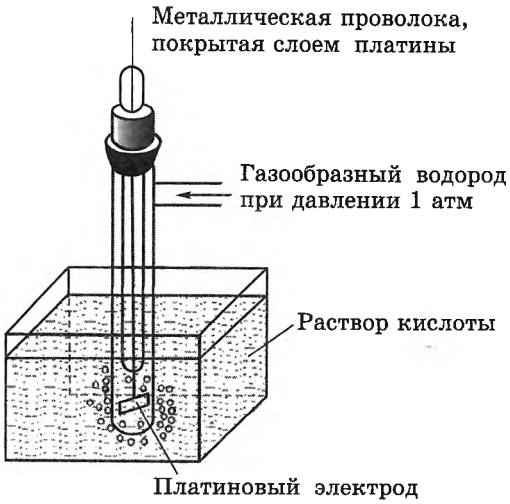


Рис. 8.2. Водородный электрод

Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить себе следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомарное состояние:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

Между атомарным водородом на поверхности пластины и ионами водорода в растворе (плюс электроны!) реализуется состояние динамического равновесия:

$$H \rightleftarrows H^+ + e$$

Суммарный процесс выражается уравнением

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а служит лишь носителем атомарного водорода.

Если пластинку некоторого металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, получим гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25 °С, характеризует стандартный электродный потенциал металла, обозначаемый обычно как E^0.

По отношению к системе $H_2/2H^+$ некоторые вещества ведут себя как окислители, другие — как восстановители. В настоящее время измерены стандартные потенциалы практически всех металлов и многих неметаллов; они характеризуют относительную способность восстановителей или окислителей к отдаче или захвату электронов.

Таблица 8.1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С (298 К)

Полуреакции		E^0, В
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$		2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$		1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3H_2O$		1,45
	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$		1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$		1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$		1,24
	$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$		1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$		0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$		0,87
	$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$		0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$		0,77
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$		0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$		0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$		0,54
	$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
	$Bi^{3+} + 3e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$		0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$		0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$		**0,0**
	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	−0,13
	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	−0,14

Продолжение табл. 8.1

Полуреакции		E^0, В
	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	−0,25
	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	−0,28
	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	−0,40
	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	−0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$		−0,45
	$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr$	−0,71
	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	−0,76
	$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	−1,05
	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	−1,67
	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	−2,34
	$Na^{+} + e \rightarrow Na$	−2,71
	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	−2,87
	$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	−2,89
	$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	−2,90
	$K^{+} + e \rightarrow K$	−2,92
	$Rb^{+} + e \rightarrow Rb$	−2,99
	$Li^{+} + e \rightarrow Li$	−3,02

В таблице 8.1 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых ОВ-систем. Потенциалы восстановителей, измеренные относительно водородного электрода, имеют знак «−», у окислителей — знак «+».

При расположении металлов из таблицы 8.1 в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получим так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов*:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Sb, Bi, Cu, Ag, Hg, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений (*ряд активности*) характеризует химические свойства металлов.

1. Чем более отрицательный электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.
2. Любой металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений металлов после него. Исключение — щелочные и щелочноземельные

металлы, с которыми реакция восстановления ионов других металлов из растворов их солей не идет. Это связано с тем, что эти активные металлы взаимодействуют с водой.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в ряду напряжений металлов левее водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот.

Необходимо отметить, что электрохимический ряд напряжений характеризует поведение металлов и их солей *только в водных растворах*, поскольку электродные потенциалы характеризуют взаимодействие ионов с растворителем, т. е. с молекулами воды, влияние которых при измерении электродных потенциалов нельзя нивелировать. Электрохимический ряд начинается литием, более химически активные рубидий и калий находятся правее лития. Такое поведение лития объясняют очень высокой энергией гидратации его ионов по сравнению с ионами других щелочных металлов.

В таблице 8.1 приведены также стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E^0 неметаллических систем, которые измерены для ОВР типа (8.10) относительно нормального водородного электрода для полуреакции восстановления следующего общего вида:

$$Ox + ne \rightarrow R \qquad (8.10)$$

где Ox — окисленная форма, R — восстановленная форма.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал характеризует окислительную форму. Для ответа на вопрос, протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция, надо сравнить значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Так, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов

$$2Cl^- - 2e = Cl_2, \quad E^0 = -1{,}36\ В \qquad (8.11)$$

$$2Br^- - 2e = Br_2, \quad E^0 = -1{,}07\ В \qquad (8.12)$$

$$2I^- - 2e = I_2, \quad E^0 = -0{,}54\ В \qquad (8.13)$$

могут быть реализованы в стандартных условиях с оксидом свинца(IV) ($E^0 = 1{,}46$ В) или перманганатом калия ($E^0 = 1{,}52$ В) в качестве окислителя. При использовании дихромата калия ($E^0 = 1{,}35$ В) можно осуществить только реакции (8.12) и (8.13), азотной кислоты ($E^0 = 0{,}96$ В) — только полуреакцию с участием иодид-ионов (8.13).

Таким образом, количественным критерием для оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является *положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.*

§ 8.5. Электролиз растворов и расплавов электролитов

Совокупность ОВР на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании электрического тока называют **электролизом**.

На катоде источника тока происходит процесс передачи электронов катионам из раствора или расплава, поэтому катод играет роль «восстановителя». На аноде происходит отдача электронов анионами, поэтому анод — «окислитель».

При электролизе как на аноде, так и на катоде могут происходить *конкурирующие* процессы.

При проведении электролиза с использованием инертного (нерасходуемого) анода (например, из графита или платины), как правило, конкурируют два окислительных и два восстановительных процесса:

1) *на аноде* — окисление анионов кислот и гидроксид-ионов;
2) *на катоде* — восстановление катионов и ионов водорода.

При электролизе с *активным (расходуемым) анодом* процесс усложняется из-за следующих конкурирующих реакций на электродах:

1) *на аноде* — окисление анионов кислот и гидроксид-ионов, а также анодное растворение металла, из которого изготовлен анод;
2) *на катоде* — восстановление катиона соли и ионов водорода, восстановление катионов металла, полученных при растворении анода.

При выборе наиболее вероятных процессов на аноде и катоде исходят из того, что протекает та реакция, которая требует меньшей затраты энергии.

При электролизе растворов солей с инертным электродом продукты электролиза определяют согласно следующим правилам.

1. На *аноде* могут образоваться следующие продукты:
   а) при электролизе растворов, содержащих анионы F^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, OH^-, выделяется кислород;
   б) при окислении галогенид-ионов выделяются свободные галогены;
   в) при окислении *анионов органических кислот* происходит следующая реакция:

$$2RCOO^- - 2e \rightarrow R\text{–}R + 2CO_2.$$

2. При электролизе растворов солей, содержащих ионы элементов, расположенных в ряду напряжений левее Al, на *катоде* выделяется водород; для элементов правее водорода — выделяется металл.
3. При электролизе растворов солей, содержащих ионы элементов, расположенных в ряду напряжений между Al и H, *на катоде* могут протекать конкурирующие процессы — восстановление катионов и выделение водорода.

Рассмотрим электролиз водного раствора хлорида меди(II) на *инертных электродах*. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и Cl^-, которые при пропускании электрического тока должны двигаться к соответствующим электродам, при этом на катоде выделяется металлическая медь, на аноде — газообразный хлор.

$$CuCl_2$$
$$\downarrow$$
$$(-)\ \text{Катод} \leftarrow Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \text{Анод}\ (+)$$
$$Cu^{2+} + 2e = Cu^0 \qquad 2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Если для электролиза раствора $CuCl_2$ использовать в качестве анода медную пластинку, на катоде также выделяется медь, а вот на аноде, где происходят процессы окисления, вместо выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом слу́чае анод растворяется — в раствор переходят ионы Cu^{2+}. Электролиз $CuCl_2$, сопровождающийся растворением анода, можно записать так:

$$CuCl_2$$
$$\downarrow$$
$$(-)\ \text{Катод} \leftarrow Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow \text{Анод}\ (+)$$
$$Cu^{2+} + 2e = Cu^0 \qquad Cu^0 - 2e = Cu^{2+}$$

Таким образом, электролиз растворов солей *с растворимым анодом* сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

Для получения *высокоактивных металлов* (калия, алюминия и др.), легко вступающих в реакцию с водой, применяют электролиз *расплава* солей или оксидов, например:

$$Al_2O_3,$$
$$\downarrow \text{ расплав}$$
$$(-)\ \text{Катод} \leftarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow \text{Анод}\ (+)\ (\text{графит, C})$$
$$2Al^{3+} + 6e = 2Al^0 \qquad 3O^{2-} - 6e = {}^3/_2O_2$$
$$2C + O_2 = 2CO$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

При электролизе водного раствора соли активного металла и кислородсодержащей кислоты (например, KNO_3) *ни катионы металла, ни анионы кислотного остатка на электродах не разряжаются*. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. Поэтому электролиз раствора нитрата калия сводится к электролитическому разложению воды.

Следует заметить, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов (электролиты плавятся при очень высоких температурах).

Зависимость количества вещества, образовавшегося при электролизе, от времени и силы тока описывается обобщенным *законом Фарадея*:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества, г; M — молярная масса вещества, г/моль; n – количество отдаваемых или принимаемых электронов; I – сила тока, А; t — продолжительность электролиза, с; F – константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 моль эквивалентов вещества: $F = 96500$ Кл/моль = 26,8 (А · ч)/моль.

Задачи с решениями

Задача 47. Напишите уравнение реакции окисления дисульфида железа(II) концентрированной азотной кислотой. Составьте схемы электронного и электронно-ионного баланса.

Решение. HNO_3 — сильный окислитель, поэтому сера окисляется до максимальной степени окисления S^{+6}, а железо — до Fe^{3+}, при этом HNO_3 может восстанавливаться до NO или NO_2. Рассмотрим случай восстановления до NO_2.

$$FeS_2 + HNO_{3(конц)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2$$

Где будет находиться H_2O (в левой или правой части схемы), пока неизвестно.

Уравняем данную реакцию методом электронного баланса. Процесс восстановления описывается схемой

$$N^{+5} + e \rightarrow N^{+4}$$

В полуреакцию окисления вступают сразу два элемента Fe и S. В дисульфиде у железа степень окисления +2, у серы –1. Необходимо учесть, что на один атом Fe приходится два атома S:

$$Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{3+}, \quad 2S^{-} - 14e \rightarrow 2S^{+6}$$

Вместе железо и сера отдают 15 электронов. Полный баланс имеет следующий вид:

$$\begin{array}{r|l} 15 & N^{+5} + e \rightarrow N^{+4} \\ 1 & Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{+3} \\ 1 & 2S^{-} - 14e \rightarrow 2S^{+6} \end{array}$$

$$Fe^{+2} + 2S^{-} + 15N^{+5} = Fe^{3+} + 2S^{+6} + 15N^{+4}$$

На окисление FeS_2 требуется 15 молекул HNO_3 и еще 3 молекулы HNO_3 необходимы для образования $Fe(NO_3)_3$.

$$FeS_2 + 18HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2$$

Чтобы уравнять водород и кислород, в правую часть схемы надо добавить 7 молекул H_2O:

$$FeS_2 + 18HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2 + 7H_2O$$

Используем теперь метод электронно-ионного баланса. Рассмотрим полуреакцию окисления. Молекула FeS_2 превращается в ион Fe^{3+} ($Fe(NO_3)_3$ полностью диссоциирует на ионы) и два иона SO_4^{2-} (H_2SO_4, которая также диссоциирует):

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Чтобы уравнять кислород, в левую часть схемы добавим 8 молекул H_2O, а в правую — 16 ионов H^+ (среда кислая!).

$$FeS_2 + 8H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

Заряд левой части 0, заряд правой +15, поэтому FeS_2 должен отдать 15 электронов:

$$FeS_2 + 8H_2O - 15e \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$

Рассмотрим теперь полуреакцию восстановления нитрат-иона:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2$$

Надо отнять у NO_3^- один атом O. Для этого к левой части добавим $2H^+$ (кислая среда), а к правой — H_2O:

$$NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Для уравнивания заряда к левой части (заряд +1) добавим один электрон:

$$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O.$$

Полный электронно-ионный баланс:

$$\begin{array}{r|l} 15 & NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O \\ 1 & FeS_2 + 8H_2O - 15e \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \end{array}$$

$$FeS_2 + 8H_2O + 15NO_3^- + 30H^+ =$$
$$= Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15NO_2 + 15H_2O$$

Сократив обе части на $16H^+$ и $8H_2O$, получим сокращенное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

$$FeS_2 + 15NO_3^- + 14H^+ = Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 15NO_2 + 7H_2O$$

Добавив в обе части уравнения соответствующее количество ионов ($3\ NO_3^-$ и $3\ H^+$), находим молекулярное уравнение реакции.

$$FeS_2 + 18HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2 + 7H_2O.$$

Задача 48. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $FeCl_3 + KI \rightarrow$
2) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $P + HNO_{3(конц)} + H_2O \rightarrow$
4) $FeS + O_2 \rightarrow$

Решение. 1) Fe^{+3} — окислитель, восстанавливается до Fe^{+2}; I^- — восстановитель, окисляется до I_2:

$$FeCl_3 + KI \rightarrow FeCl_2 + I_2 + KCl$$

$$\begin{array}{r|l} 2 & Fe^{+3} + e \rightarrow Fe^{+2} \\ 1 & 2I^- - 2e \rightarrow I_2 \end{array}$$

$$2Fe^{+3} + 2I^- = 2\,Fe^{+2} + I_2$$

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

2) Mn^{+7} — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{+2}; O^- — восстановитель, окисляется до O_2.

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 2 & Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2} \\ 5 & 2O^- - 2e \rightarrow O_2 \end{array}$$

$$2Mn^{+7} + 10O^- = 2Mn^{+2} + 5O_2$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

3) N^{+5} — окислитель, восстанавливается до N^{+2}; P^0 — восстановитель, окисляется до P^{+5}.

$$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$$

$$\begin{array}{r|l} 5 & N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2} \\ 3 & P^0 - 5e \rightarrow P^{+5} \end{array}$$

$$5N^{+5} + 3P^0 = 5N^{+2} + 3P^{+5}$$

$$3P + 5HNO_{3(конц)} + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

4) O_2 — окислитель, восстанавливается до O^{-2}; Fe^{+2} и S^{-2} — восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4}.

$$FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

$$\begin{array}{r|l} 7 & O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2} \\ 4 & Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{+3} \\ 4 & S^{-2} - 6e \rightarrow S^{+4} \end{array}$$

$$4Fe^{+2} + 4S^{-2} + 7O_2 = 4Fe^{+3} + 4S^{+4} + 14O^{-2}$$

$$4FeS + 7O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Задача 49. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

2) $KClO_3 + HCl \rightarrow$

3) $Si + NaOH + H_2O \rightarrow$

4) $KNO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

Решение. 1) $KMnO_4$ — окислитель, восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+}; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+}.

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{rl} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ 10 & Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Fe^{2+} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10Fe^{3+}$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

2) $KClO_3$ — окислитель, восстанавливается до Cl^-; Cl^- — восстановитель, окисляется до Cl_2:

$$KClO_3 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{rl} 1 & ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Cl^- + 3H_2O \\ 3 & 2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \end{array}$$

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6Cl^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O + 3Cl_2$$

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2 + 3H_2O$$

3) H_2O — окислитель, восстанавливается до H_2; Si — восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-}.

$$Si + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

$$\begin{array}{rl} 2 & 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \\ 1 & Si + 6OH^- - 4e \rightarrow SiO_3^{2-} + 3H_2O \end{array}$$

$$4H_2O + Si + 6OH^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- + SiO_3^{2-} + 3H_2O$$

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

4) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в нейтральной среде до MnO_2; NO_2^- — восстановитель, окисляется до NO_3^-.

$$KNO_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH$$

$$\begin{array}{rl} 2 & MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \\ 3 & NO_2^- + 2OH^- - 2e \rightarrow NO_3^- + H_2O \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3NO_2^- + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 3NO_3^- + 3H_2O$$

$$3KNO_2 + 2KMnO_4 + H_2O = 3KNO_3 + 2MnO_2 + 2KOH$$

Задача 50. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:

а) $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow X + ...$

б) $X + KOH \rightarrow ...$

Решение. а) Перманганат калия в кислой среде восстанавливается в соль марганца(II), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия.

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

б) Из продуктов реакции (а) только сульфат марганца(II) (вещество X) реагирует со щелочью в водном растворе:

$$MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$

Задача 51. Даны четыре вещества: $CaCO_3$, C (графит), HNO_3 и Cu_2O. Напишите три уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

Решение. 1) Оксид меди(I) восстанавливается графитом при нагревании.

$$2Cu_2O + C = 4Cu + CO_2$$

2) Карбонат кальция при прокаливании с избытком угля образует карбид кальция (промышленный способ).

$$CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$$

3) Оксид меди(I) окисляется азотной кислотой до нитрата меди(II).

$$3Cu_2O + 14HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 2NO + 7H_2O$$

Задача 52. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $\rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$

2) $\rightarrow CuSO_4 + NO_2 + H_2O$

3) $\rightarrow I_2 + KNO_3 + NO + H_2O$

Напишите полные уравнения реакций.

Решение. 1) Из наличия в правой части $SO_2 + H_2O$ можно сделать вывод о том, что окислителем была концентрированная серная кислота. Восстановитель — медь

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

или оксид меди(I)

$$Cu_2O + 3H_2SO_4 = 2CuSO_4 + SO_2 + 3H_2O$$

2) Выделение NO_2 позволяет сделать вывод о том, что окислитель — концентрированная азотная кислота. Восстановитель — сульфид меди(II).

$$CuS + 8HNO_{3(конц)} = CuSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

3) Выделение NO позволяет сделать вывод о том, что окислитель — разбавленная азотная кислота. Восстановитель — иодид калия.

$$6KI + 8HNO_{3(разб)} = 3I_2 + 6KNO_3 + 2NO + 4H_2O$$

Задача 53. При взаимодействии хлорида золота(III) с пероксидом водорода в щелочной среде образовалось 5,91 г золота. Вычислите объем выделившегося при этом газа (н. у.).

Решение. Хлорид золота(III) — сильный окислитель, следовательно, пероксид водорода окисляется до кислорода. Найдем коэффициенты в уравнении реакции:

$$AuCl_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow Au + O_2 + KCl + H_2O$$

Поскольку реакция происходит в водном растворе, можно воспользоваться методом электронно-ионного баланса.

$$\begin{array}{r|l} 2 & Au^{3+} + 3e \rightarrow Au \\ 3 & H_2O_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow O_2 + 2H_2O \\ \hline & 2Au^{3+} + 3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 2Au + 3O_2 + 6H_2O \end{array}$$

Отсюда легко получить молекулярное уравнение реакции:

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH = 2Au + 3O_2 + 6KCl + 6H_2O$$

Проведем расчет по этому уравнению реакции.

$$\nu(Au) = 5{,}91/197 = 0{,}03 \text{ моль}$$
$$\nu(O_2) = 3/2 \cdot \nu(Au) = 0{,}045 \text{ моль}$$
$$V(O_2) = 0{,}045 \cdot 22{,}4 = 1{,}008 \text{ л}$$

Ответ. 1,008 л O_2.

Задача 54. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди(II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу, и после этого электроды сразу вынуты из раствора; б) соль полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

Решение. При электролизе раствора нитрата меди(II) на катоде осаждается медь, на аноде выделяется кислород.

$$2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O = 2Cu\downarrow + 4HNO_3 + O_2$$

а) Если по окончании электролиза электроды вынуть из раствора, в растворе присутствуют только HNO_3.

б) Если по окончании электролиза электроды оставить в растворе и отключить ток, происходит растворение меди в разбавленной азотной кислоте.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

Из мольных соотношений меди и азотной кислоты в приведенных уравнениях следует, что во втором случае медь находится в избытке, поэтому азотная кислота реагирует полностью, в растворе останется только $Cu(NO_3)_2$.

Задача 55. Электролиз 400 г 8,5% -го раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе по окончании электролиза и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора $AgNO_3$ на катоде происходит восстановление ионов Ag^+, на аноде — окисление молекул воды.

Катод: $Ag^+ + e = Ag$

Анод: $2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2$

Суммарное уравнение:

$$4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag\downarrow + 4HNO_3 + O_2$$

$\nu(AgNO_3) = 400 \cdot 0{,}085/170 = 0{,}2$ моль. При полном электролитическом разложении данного количества соли выделяется 0,2 моль Ag массой $0{,}2 \cdot 108 = 21{,}6$ г и 0,05 моль O_2 массой $0{,}05 \cdot 32 = 1{,}6$ г. Общее уменьшение массы раствора за счет серебра и кислорода составит $21{,}6 + 1{,}6 = 23{,}2$ г.

При электролизе образовавшегося раствора азотной кислоты разлагается вода:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

В результате электролиза воды масса раствора уменьшается на $25 - 23{,}2 = 1{,}8$ г. Количество разложившейся воды: $\nu(H_2O) = 1{,}8/18 = 0{,}1$ моль. На электродах выделилось 0,1 моль H_2 массой $0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2$ г и $0{,}1/2 = 0{,}05$ моль O_2 массой $0{,}05 \cdot 32 = 1{,}6$ г. Общая масса кислорода, выделившегося на аноде в двух процессах, равна $1{,}6 + 1{,}6 = 3{,}2$ г.

В оставшемся растворе содержится азотная кислота: $\nu(HNO_3) = \nu(AgNO_3) = 0{,}2$ моль, $m(HNO_3) = 0{,}2 \cdot 63 = 12{,}6$ г. Масса раствора по окончании электролиза $400 - 25 = 375$ г. Массовая доля азотной кислоты в растворе: $\omega(HNO_3) = 12{,}6/375 = 0{,}0336$, или 3,36%.

Ответ. $\omega(HNO_3) = 3{,}36\%$, на катоде выделилось 21,6 г Ag и 0,2 г H_2, на аноде 3,2 г O_2.

Задачи для самостоятельного решения

321. Какие реакции окислительно-восстановительные?

1) $H_2 + Cl_2 \rightarrow$
2) $Mg + O_2 \rightarrow$
3) $CaCO_3 \rightarrow$
4) $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow$
5) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow$
6) $FeS + HCl \rightarrow$
7) $Na + H_2O \rightarrow$
8) $Na_2O + H_2O \rightarrow$
9) $NH_4NO_3 \rightarrow$
10) $KClO_4 \rightarrow$
11) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

322. Какие реакции протекают в водном растворе?

1) $Fe + Cu(NO_3)_2 \rightarrow$
2) $Cu + FeCl_3 \rightarrow$
3) $Cu + FeSO_4 \rightarrow$

Напишите ионные уравнения реакций.

323. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $Cu + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
2) $Cu + HNO_{3(конц)} \rightarrow$
3) $Mg + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
4) $Mg + HNO_{3(конц)} \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

324. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $Cu + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$
2) $Fe + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$
3) $Fe + H_2SO_{4(разб)} \rightarrow$
4) $Zn + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

325. Подберите коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$;
2) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$;
3) $Mg + HNO_{3(разб)} \rightarrow Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$;
4) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] + H_2$;
5) $Fe(OH)_2 + O_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$.

326. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $Cu_2S + O_2 \rightarrow CuO + SO_2$;
2) $P + KClO_3 \rightarrow P_2O_5 + KCl$;
3) $CO + MnO_2 \rightarrow MnCO_3$;
4) $Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + P + CO$;
5) $PH_3 + O_2 \rightarrow H_3PO_4$.

327. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции между двумя оксидами.

328. Приведите примеры не менее двух реакций, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в составе одной молекулы.

329. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же простым веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой — с восстановителем.

330. Приведите примеры двух реакций с одним и тем же сложным веществом, в одной из которых оно реагирует с окислителем, в другой — с восстановителем.

331. Приведите примеры влияния pH среды на протекание окислительно-восстановительной реакции между одними и теми же веществами.

332. Перечислите металлы, которые могут быть использованы для вытеснения серебра из водного раствора $AgNO_3$.

333. Какие металлы и в какой последовательности будут вытесняться, если свинцовую пластинку опустить в раствор, содержащий нитраты железа(II), магния, меди(II), ртути(II) и серебра? Напишите уравнения реакций.

334. При электролизе раствора хлорида кальция на катоде выделилось 5,6 г водорода. Какой газ выделился на аноде и какова его масса?

335. Напишите уравнения химических реакций, которые происходят при:

а) прокаливании нитрата серебра;

б) прокаливании гидрокарбоната калия;

в) взаимодействии бутина-1 с водой.

Какие из перечисленных процессов окислительно-восстановительные?

336. Даны наборы веществ:

а) $FeSO_4$, Cu, HNO_3 (разб.) и Br_2 (водн. р-р);

б) HI (водн. р-р), $KClO_3$, ZnS и Fe;

в) Ca_3P_2, HBr (водн. р-р), H_2SO_4 и Cl_2 (водн. р-р).

Напишите уравнения трех окислительно-восстановительных реакций, протекающих попарно между указанными веществами.

337. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

1) $NaOCl + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NaCl + K_2SO_4 + H_2O$;

2) $Cr_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KNO_2 + H_2O$;

3) $Fe(OH)_2 + NO_2 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$;

4) $H_2S + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO + H_2O$;

5) $KI + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow I_2 + S + K_2SO_4 + H_2O$;

6) $NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + HCl$;

7) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$.

338. Используя метод электронно-ионного баланса, запишите окончания следующих окислительно-восстановительных реакций и напишите их полные молекулярные уравнения:

1) $KMnO_4 + HCl \rightarrow Cl_2 + \ldots$;

2) $SO_2 + HNO_3 \rightarrow NO + \ldots$;
3) $KClO_3 + HCl \rightarrow Cl_2 + \ldots$;
4) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$;
5) $FeSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3 \rightarrow NO + \ldots$;
6) $As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NO + \ldots$.

339. Закончите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
1) $Fe(OH)_2 + NaBrO + H_2O \rightarrow \ldots$;
2) $Zn + KClO_3 + KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + \ldots$;
3) $KNO_3 + Al + KOH + H_2O \rightarrow K[Al(OH)_4] + \ldots$;
4) $MnO_2 + O_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \ldots$;
5) $MnO_2 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + \ldots$;
6) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow \ldots$;
7) $Fe(CrO_2)_{2(т)} + K_2CO_{3(т)} + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + \ldots$;
8) $HI + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow S + \ldots$;
9) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$;
10) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$;
11) $HIO_3 + H_2S \rightarrow \ldots$;
12) $(NH_4)_2S + K_2CrO_4 + KOH + H_2O \rightarrow S + \ldots$;
13) $Na_3[Cr(OH)_6] + Cl_2 + NaOH \rightarrow \ldots$;
14) $Na_2Cr_2O_7 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$;
15) $K_2Cr_2O_7 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \ldots$;
16) $CrCl_3 + NaClO + NaOH \rightarrow \ldots$;
17) $Fe_2(SO_4)_3 + KI \rightarrow \ldots$;
18) $NaNO_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow \ldots$;
19) $CuO + NH_3 \rightarrow \ldots$;
20) $HNO_2 + H_2S \rightarrow \ldots$;
21) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + \ldots$.

340. Напишите уравнения реакций, в которых элементы IV–VII групп Периодической системы одновременно повышают и понижают свою степень окисления.

341. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-восстановителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции и схему электронного баланса.

342. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного хлора:
а) в кислом водном растворе;
б) в щелочном водном растворе;
в) в газовой фазе.

343. Даны следующие вещества: хлорид железа(II), азотная кислота, поваренная соль, оксид марганца(IV), карбонат натрия, золото. Напишите не менее трех окислительно-восстановительных реакций, протекающих между предложенными веществами в водной среде.

344. Напишите уравнения реакций, протекающих в водной среде:
а) $Na_2SO_3 + Cl_2 \rightarrow X + \ldots$;
б) $X + Ba(NO_3)_2 \rightarrow \ldots$.

345. Напишите уравнения реакций:
а) $Cu + HNO_{3(разб)} \rightarrow X + \ldots$;
б) $X + O_2 \rightarrow \ldots$.

346. Напишите уравнения реакций:
а) $Cu + FeCl_3$ (водн. р-р) $\rightarrow X + \ldots$;
б) $X + NH_3$ (водн. р-р) $\rightarrow \ldots$.

347. Напишите уравнения реакций:
а) $KNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow X + \ldots$;
б) $X + Fe \rightarrow \ldots$.

348. Напишите уравнения реакций:
а) $NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow X + \ldots$ (при нагревании);
б) $X + H_2 \rightarrow \ldots$.

349. Напишите уравнения реакций:
а) $HCl_{(конц)} + K_2Cr_2O_7 \rightarrow X + \ldots$;
б) $X + KOH_{(изб)} \rightarrow \ldots$.

350. Напишите уравнения реакций:
а) $H_2O_2 + KMnO_4$ (кислая среда) $\rightarrow X + \ldots$;
б) $X + SO_2 \rightarrow \ldots$.

351. Напишите уравнения реакций:
а) $H_2O_2 + KClO$ (водн. р-р) $\rightarrow X + \ldots$;
б) $X + CO \rightarrow \ldots$.

352. Напишите уравнения реакций:
а) $NH_3 + Fe_3O_4 \rightarrow X + \ldots$ (при нагревании);
б) $X + N_2O_5 \rightarrow \ldots$.

353. Напишите уравнения реакций:
а) $Cu + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow X + \ldots$;
б) $X + Fe \rightarrow \ldots$.

354. Напишите уравнения реакций:
а) $KClO_3 + P \rightarrow X + \ldots$ (при нагревании);
б) $X + CaO \rightarrow \ldots$ (при нагревании).

355. Напишите ионные уравнения реакций взаимодействия алюминия с нитрат-ионом
а) в кислой среде (при нагревании);
б) в щелочном растворе (щелочь в избытке).

356. Смесь дихромата калия и дихромата аммония, в которой число атомов хрома в три раза меньше числа Авогадро, обработали избытком концентрированной соляной кислоты. Вычислите объем выделившегося при этом газа (101 кПа, 25 °С).

357. Напишите уравнения реакций взаимодействия перманганата калия в кислой среде
а) с иодидом меди(I);
б) с бромидом меди(II).
Укажите общее в этих реакциях и их различия.

358. Напишите уравнения реакций, протекающих при пропускании оксида серы(IV) через
а) подкисленный раствор нитрита калия;
б) нейтральный раствор дихромата калия.
Укажите общее в этих реакциях и их различия.

359. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении к нитриту калия
а) раствора серной кислоты;
б) раствора серной кислоты, содержащей хлорат калия.
Укажите общее в этих реакциях и их различия.

360. Напишите уравнения реакций взаимодействия между
а) бромидом фосфора(V) и хлорной водой;
б) хлоридом фосфора(III) и бромной водой.
Укажите общее в этих реакциях и их различия.

361. Напишите уравнения следующих реакций:
1) $CuBr + Cl_2 \rightarrow$
2) $CuBr + KClO_3 \rightarrow$
3) $CuBr + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$
4) $CuBr + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
5) $CuBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
Составьте электронные схемы.

362. Напишите уравнения следующих реакций:
1) $Ca_3P_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
2) $Ca_3P_2 + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$
3) $Ca_3P_2 + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
4) $Ca_3P_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $Ca_3P_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
Составьте электронные схемы.

363. Напишите уравнения следующих реакций:
1) $P_2O_3 + KClO_{3(т)} \rightarrow$
2) $P_2O_3 + AgNO_{3(т)} \rightarrow$
3) $P_2O_3 + Fe(NO_3)_{2(тв)} \rightarrow$
4) $PCl_3 + HNO_{3(конц)} \rightarrow$
5) $PCl_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
Составьте электронные схемы.

364. Напишите уравнения следующих реакций:
1) $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $H_2O_2 + H_2S \rightarrow$
4) $H_2O_2 + HI \rightarrow$
5) $H_2O_2 + Fe(OH)_2 \rightarrow$
Составьте электронные схемы.

365. Напишите уравнения следующих реакций:
1) $FeS_2 + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$
2) $FeS_2 + HNO_{3(конц)} \rightarrow$
3) $FeS + HNO_{3(разб)} \rightarrow$

4) $FeS + KClO_{3(т)} \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

366. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $S + NO_{2(г)} \rightarrow$
2) $P + NO_{2(г)} \rightarrow$
3) $H_2S + NO_2 + H_2O \rightarrow$
4) $SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow$
5) $FeI_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow$
6) $CuI + NO_2 + H_2O \rightarrow$

367. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $NaHS + NO_2 + H_2O \rightarrow$
2) $NaHS + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
3) $NaHS + Br_2 + H_2O \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

368. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $Cu_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
2) $Fe(OH)_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
3) $K_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow$
4) $K_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
5) $HBr + KMnO_4 \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

369. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $PH_3 + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
2) $(NH_4)_2S + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
3) $FeO + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
4) $FeI_2 + HNO_{3(разб)} \rightarrow$

Составьте электронные схемы.

370. Напишите уравнения реакций между веществами.

1) Фосфин и озон.
2) Сульфат железа(II) и кислород воздуха в кислой среде.
3) Сульфид аммония и хлор в водном растворе.
4) Иодид магния и пероксид водорода в кислой среде.
5) Сероводород и хлорид железа(III) в подкисленном растворе.
6) Сульфат хрома(III) и бром в щелочной среде.
7) Сульфид бария и концентрированная серная кислота.
8) Сульфид цинка и бромная вода в присутствии избытка щелочи.
9) Твердый иодид натрия и концентрированная серная кислота.
10) Озон и коллоидный раствор гидроксида железа(II).
11) Сероводород и коллоидный раствор гидроксида железа(III).
12) Хлорная вода и коллоидный раствор гидроксида железа(II).
13) Целлюлоза и концентрированная серная кислота.

Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

371. Напишите три уравнения реакций, в результате которых получаются только железо, азот и вода.

372. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$
2) $KNO_2 + CO_2$
3) $KCl + P_2O_5$
4) $FeCl_2 + I_2 + HCl$
5) $MgO + ZnO + SO_2$
6) $Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
7) $I_2 + NO + H_2O$

Напишите полные уравнения реакций.

373. Цинковая пластинка массой 10,00 г опущена в раствор сульфата меди(II). По окончании реакции промытая и высушенная пластинка имеет массу 9,90 г. Объясните изменение массы пластинки и определите массу сульфата меди в этом растворе. $M(Cu) = 63{,}54$ г/моль, $M(Zn) = 65{,}38$ г/моль.

374. Вычислите суммарную массу солей, образующихся при взаимодействии 32,5 г цинка с перманганатом калия в сернокислом растворе.

375. При растворении сульфида марганца(II) в разбавленной азотной кислоте образовалось 6,4 г серы. Какой объем (н. у.) оксида азота(II) выделился при этом?

376. При взаимодействии иодида калия с перманганатом калия в сернокислом растворе образовалось 1,2 г сульфата марганца(II). Вычислите массу вступившего в реакцию иодида калия.

377. При взаимодействии хлорида железа(II) со смесью соляной и азотной кислот образовалось 4,88 г хлорида железа(III). Вычислите объем (н. у.) выделившегося при этом газа, плотность которого по неону 1,5.

378. При взаимодействии пероксида водорода с нитратом серебра в аммиачном растворе выделилось 560 мл (н. у.) бесцветного газа, поддерживающего горение. Вычислите массовую долю нитрата аммония в получившемся растворе массой 200 г.

379. Сульфат марганца(II) обработали в щелочном растворе пероксидом водорода массой 17 г. Вычислите массу образовавшегося оксида марганца(IV).

380. Водный раствор едкого натра подвергали электролизу током 10 А в течение 268 ч. По окончании электролиза осталось 100 г 24%-го раствора гидроксида натрия. Найдите концентрацию исходного раствора.

381. Напишите правую часть приведенных ниже химических реакций, приведите схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

1) $AuCl_3 + H_2O_2 \rightarrow$

2) $C_6H_5C_2H_5 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
3) $K_2Cr_2O_7 + Fe + H_2SO_4 \rightarrow$

382. Напишите уравнения реакций между веществами.
1) Нитрат цинка (избыток) и оксид железа(II,III), при нагревании.
2) Магний (избыток) и нитрат серебра, при нагревании.
3) Хромат натрия и пероксид водорода, в щелочной среде.
4) Хлорид железа(II) и нитрит натрия, в подкисленном растворе.
5) Нитрат аммония и магний (избыток), при нагревании.
6) Нитрат меди(II) (избыток) и цинк, при нагревании.
7) Нитрат серебра (избыток) и оксид железа(II), при нагревании.
8) Сульфид меди(I) и нитрат меди(II), при нагревании.
Составьте схемы электронного баланса, расставьте коэффициенты.

383. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?
1) $CaBr_2 + HBr$
2) $Ca(OH)_2 + H_2O$
3) $Fe(OH)_3$
4) $C_6H_5COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$
Напишите полные уравнения реакций.

384. Восстановите левую часть уравнений:
1) $\rightarrow 2K_2CrO_4 + 7KCl + 5H_2O$;
2) $\rightarrow 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$;
3) $\rightarrow 5S + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$;
4) $\rightarrow NO + FeCl_3 + NaCl + H_2O$;
5) $\rightarrow I_2 + 2KNO_3 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.

385. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, в которой два элемента-окислителя входят в состав одного соединения. Составьте уравнение реакции, приведите схему электронного баланса.

386. После нагревания 28,44 г перманганата калия образовалось 27,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-й соляной кислотой (плотность 1,18 г/мл) при нагревании? Какой объем кислоты будет при этом израсходован?

387. При окислении 0,04 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовались 6,4 г бензоата калия, 11,04 г K_2CO_3, 20,88 г MnO_2, 2,24 г KOH и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления одного из ближайших гомологов этого вещества кислым раствором перманганата калия.

388. Вычислите массу 15%-го раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации реакционной смеси, которая обра-

зовалась при окислении 11,5 мл этанола (плотность 0,8 г/мл) смесью 39,2 г дихромата калия и 140 г 50%-й серной кислоты.

389. Найдите и исправьте ошибки в приведенных ниже реакциях:
1) $CaI_2 + H_2SO_{4(конц)} = CaSO_4 + 2HI$;
2) $3FeCl_2 + 2H_2SO_{4(конц)} = 2FeCl_3 + SO_2 + FeSO_4 + 2H_2O$;
3) $2CrCl_3 + 3Cl_2 + 14KOH = K_2Cr_2O_7 + 12KCl + 7H_2O$.

390. При пропускании постоянного тока силой в 6,4 А в течение 30 мин через расплав хлорида неизвестного металла на катоде выделилось 1,07 г металла. Определите состав соли, которую подвергли электролизу.

391. Чтобы посеребрить медную пластинку массой 10 г, ее опустили в стакан, содержащий 250 г 20%-го раствора нитрата серебра. Когда пластинку вынули, оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 20%. Какой стала масса посеребренной пластинки, и какова концентрация оставшегося раствора нитрата серебра?

392. Электролиз 400 г 8%-го раствора сульфата меди(II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном по окончании электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

393. Электролиз 5%-го водного раствора сульфата меди(II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени количества всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните качественные особенности приведенных графиков.

Часть II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 9

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Предлагаем вам еще раз внимательно перечитать эту главу *после повторения* химии отдельных элементов (главы 10–18). В этой главе особое внимание уделено обобщению сведений и углублению теоретического материала.

§ 9.1. Классификация и номенклатура. Простые и сложные вещества

Химики изучают превращения огромного множества веществ (число известных химических соединений уже превышает 100 миллионов), поэтому столь важное значение имеет их классификация. При **классификации** соединения объединяют в классы на основе сходных свойств. **Номенклатура** — это система названий веществ. Правила классификации и номенклатуры складывались на протяжении столетий, они отражают исторический путь развития науки и не всегда могут быть логичны.

Вещества принято делить на *простые* (их всего около 400, включая аллотропные модификации) и *сложные* (очень многочисленны).

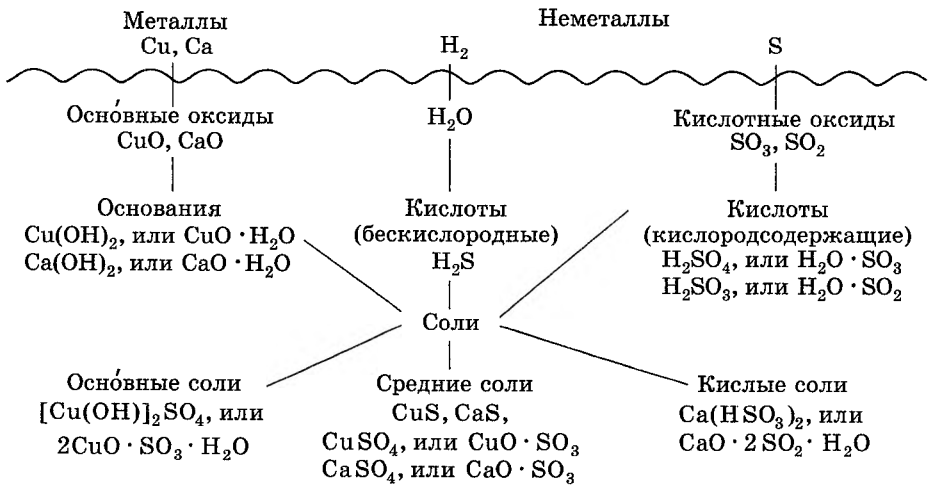
Сложные неорганические вещества обычно делят на четыре класса:

1) *оксиды*;
2) *основания* (*гидроксиды*);
3) *кислоты*;
4) *соли*.

Эта классификация не столь уж совершенна. Например, в ней нет места для аммиака, соединений металлов с водородом, азотом, углеродом, фосфором, соединений неметаллов с другими неметаллами и т. д.



Перед тем как рассматривать каждый класс неорганических соединений, целесообразно взглянуть на схему, отражающую генетическую связь типичных классов соединений:



В самом верху схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород. Строение атома водорода отличается от строения атомов других элементов. Валентная оболочка атома водорода содержит всего один электрон, как у щелочных металлов, а для достижения электронной оболочки ближайшего инертного газа гелия водороду недостает всего одного электрона, что сближает водород с галогенами (см. § 10.1).

Волнистая линия на этой схеме отделяет простые вещества от сложных; это символизирует, что «пересечение» этой границы обязательно затрагивает валентные оболочки атомов простых веществ, следовательно, *любая реакция с участием простых веществ окислительно-восстановительная.*

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения — основные оксиды и основания, в правой части — кислотные оксиды и кислоты, типичные соединения для неметаллов. Водород (вверху по центру схемы) образует уникальный идеально амфотерный оксид воду H_2O, которая с основным оксидом дает основание, а с кислотным — кислоту. Водород с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы находятся соли — соединения металла с неметаллом; наряду с такими солями многие соли представляют собой комбинацию основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает возможности протекания химических реакций — *как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие разным половинам схемы.* Так, основные оксиды реагируют с кислотными оксидами, кислотами и кислыми солями; кислоты реагируют с ме-

таллами, основными оксидами, основаниями, основными и средними солями. Естественно, что такая схема не дает исчерпывающей информации обо всех возможных реакциях, однако она отражает основные типы реакций.

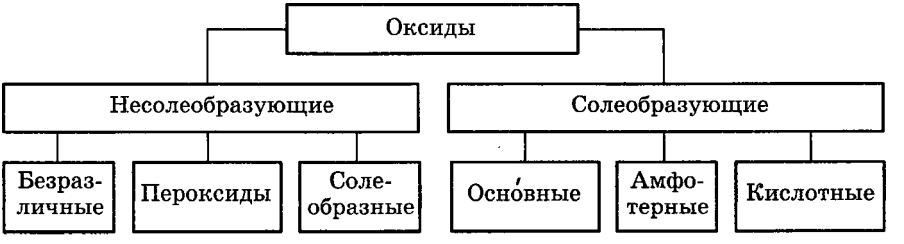
Заметим, что при составлении схемы использован один старый, но очень полезный прием: формулы оснований, кислот и солей представлены на ней как комбинации оксидов. Этот прием широко применяется, например, в геологии для минералов. Так, формулу *талька* $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ можно записать в виде $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$; формула *изумруда* $Be_3Al_2Si_6O_{18} = 3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Далее рассмотрим подробнее отдельные классы неорганических соединений.

§ 9.2. Классификация и номенклатура оксидов

Оксиды — соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород. Многие элементы проявляют переменную валентность и образуют оксиды разного состава.

Оксиды делят на *солеобразующие* и *несолеобразующие*:



Номенклатура химических соединений развивалась по мере накопления фактического материала. Сначала, пока число известных соединений было невелико, широко использовались *тривиальные названия*, не отражающие состава, строения и свойства вещества, — *сурик* Pb_3O_4, *глет* PbO, *жженая магнезия* MgO, *железная окалина* Fe_3O_4, *веселящий газ* N_2O, *белый мышьяк* As_2O_3. На смену тривиальной номенклатуре пришла *полусистематическая* номенклатура — в название были включены указания числа атомов кислорода в соединении: *закись* — для более низких, *окись* — для более высоких степеней окисления; *ангидрид* — для оксидов кислотного характера.

В настоящее время почти завершен переход к современной номенклатуре. Согласно *международной* номенклатуре, в названии *оксида следует указывать валентность элемента*; например, SO_2 — оксид серы(IV), SO_3 — оксид серы(VI), CrO — оксид хрома(II), Cr_2O_3 — оксид хрома(III), CrO_3 — оксид хрома(VI).

Однако в химической литературе можно встретить до сих пор и тривиальные названия оксидов, некоторые примеры приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1

Номенклатура оксидов

Формула	Устаревшее название	Современное название
N_2O	Закись азота, веселящий газ	Оксид азота(I)
NO	Окись азота	Оксид азота(II)
N_2O_3	Азотистый ангидрид, трехокись азота	Оксид азота(III)
NO_2	Двуокись азота	Оксид азота(IV)
N_2O_5	Азотный ангидрид, пятиокись азота	Оксид азота(V)
SO_2	Сернистый ангидрид, двуокись серы	Оксид серы(IV)
SO_3	Серный ангидрид, трехокись серы	Оксид серы(VI)
Fe_3O_4	Железная окалина	Оксид железа(II, III)
CO	Окись углерода, угарный газ	Оксид углерода(II)
CO_2	Двуокись углерода, углекислый газ	Оксид углерода(IV)

Свойства *несолеобразующих* оксидов в данном разделе не рассматриваются; *наиболее важные из них* (CO, NO, H_2O_2, Na_2O_2) описаны в разделах, посвященных химии соответствующих элементов.

Солеобразующие оксиды принято делить на три группы (*основные*, *амфотерные*, *кислотные*). Они подробно рассматриваются ниже.

§ 9.3. Получение и свойства солеобразующих оксидов

Основные оксиды. К *основным* относят *оксиды типичных металлов*, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

Получение основных оксидов

1. Окисление металлов при нагревании в атмосфере кислорода.

$$2Mg + O_2 = 2MgO$$
$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

Метод неприменим для получения оксидов щелочных металлов. В реакции с кислородом щелочные металлы обычно дают пероксиды, поэтому оксиды Na_2O, K_2O труднодоступны.

2. Обжиг сульфидов.

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Метод неприменим для сульфидов активных металлов, окисляющихся до сульфатов.

3. Разложение гидроксидов.

$$Cu(OH)_2 \overset{t}{=} CuO + H_2O$$

Этим методом нельзя получить оксиды щелочных металлов.

4. Разложение солей кислородсодержащих кислот.

$$BaCO_3 \overset{t}{=} BaO + CO_2$$

$$2Pb(NO_3)_2 \overset{t}{=} 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$4FeSO_4 \overset{t}{=} 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2$$

Разложение легко осуществляется для нитратов и карбонатов, в том числе и для основных солей.

$$[ZnOH]_2CO_3 \overset{t}{=} 2ZnO + CO_2 + H_2O$$

Свойства основных оксидов. Большинство основных оксидов — *твердые кристаллические вещества* ионной природы: в узлах их кристаллической решетки расположены ионы металлов, достаточно прочно связанные с оксид-ионами O^{2-}, поэтому у оксидов типичных металлов высокие температуры плавления и кипения.

Отметим характерную для оксидов особенность: близость ионных радиусов многих ионов металлов приводит к тому, что в кристаллической решетке оксидов часть ионов одного металла может быть замещена на ионы другого металла. Это приводит к тому, что для оксидов часто не выполняется закон постоянства состава и могут существовать смешанные оксиды переменного состава.

Большинство основных оксидов не разлагается при нагревании, исключение составляют оксиды ртути и благородных металлов.

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами.

$$BaO + SiO_2 = BaSiO_3 \quad (9.1)$$

$$MgO + Al_2O_3 = Mg(AlO_2)_2 \quad (9.2)$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O \quad (9.3)$$

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой.

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad (9.4)$$

Как и другие типы оксидов, основные оксиды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции.

$$Fe_2O_3 + 2Al \overset{t}{=} Al_2O_3 + 2Fe$$
$$3CuO + 2NH_3 \overset{t}{=} 3Cu + N_2 + 3H_2O$$
$$4FeO + O_2 \overset{t}{=} 2Fe_2O_3$$

Кислотные оксиды. *Кислотные оксиды* представлены *оксидами неметаллов* или *переходных металлов в высоких степенях окисления.* Они могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов, например:

$$4P + 5O_2 \overset{t}{=} 2P_2O_5$$
$$2ZnS + 3O_2 \overset{t}{=} 2ZnO + 2SO_2$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$
$$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + SiO_2\downarrow + H_2O$$

Большинство кислотных оксидов взаимодействует с водой с образованием кислот.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$
$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \qquad (9.5)$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$$

Заметим, что наряду с современной номенклатурой для кислотных оксидов до сих пор широко используется старая система их названий как **ангидридов** кислот — *продуктов отщепления воды от соответствующих кислот.* Как видно из приведенных выше реакций, SO_3 — ангидрид серной кислоты, CO_2 — ангидрид угольной кислоты, P_2O_5 — ангидрид трех кислот (*мета*фосфорной, *орто*фосфорной и *пиро*фосфорной).

Для кислотных оксидов типичны реакции с основными и амфотерными оксидами, щелочами.

$$P_2O_5 + Al_2O_3 \overset{t}{=} 2AlPO_4 \qquad (9.6)$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O \qquad (9.7)$$

Выше упоминалось, что кислотные оксиды могут вступать во многие окислительно-восстановительные реакции, например:

$$CO_2 + C \overset{t}{=} 2CO$$
$$2SO_2 + O_2 \overset{t}{\rightleftarrows} 2SO_3$$
$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$
$$4CrO_3 + C_2H_5OH = 2Cr_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O$$

Амфотерные оксиды. Эти вещества обладают *двойственной природой*: они способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды, т. е. реагируют и с кислотами, и со щелочами.

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O \quad (9.8)$$
$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4] \quad (9.9)$$

Амфотерные оксиды: *оксид алюминия* Al_2O_3, *оксид хрома*(III) Cr_2O_3, *оксид бериллия* BeO, *оксид цинка* ZnO, *оксид железа*(III) Fe_2O_3 и другие.

Идеально *амфотерный оксид* — *вода* H_2O, которая диссоциирует с образованием одинаковых количеств ионов водорода (кислотные свойства) и гидроксид-ионов (основные свойства). *Амфотерные свойства воды* проявляются при гидролизе растворенных в воде солей (см. § 6.7).

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)^+ + H^+$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

§ 9.4. Основания (гидроксиды металлов)

Определение оснований в рамках теории электролитической диссоциации дано в § 6.6. По современной номенклатуре их принято называть *гидроксидами элементов* и *указывать степень окисления*: KOH — гидроксид калия, NaOH — гидроксид натрия, $Ca(OH)_2$ — гидроксид кальция, $Cr(OH)_2$ — гидроксид хрома(II), $Cr(OH)_3$ — гидроксид хрома(III).

Свойствами оснований, однако, могут обладать не только гидроксиды (см. ниже раздел «Кислоты»).

Гидроксиды металлов принято делить на две группы: *растворимые в воде* (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, называемые *щелочами*[1]) и *нерастворимые в воде*. Основное различие между ними заключается в том, что концентрация ионов OH^- в растворах щелочей достаточно высокая, а для нерастворимых оснований она определяется растворимостью вещества в воде и обычно очень мала. Тем не менее даже в растворах нерастворимых основа-

[1] Из растворимых гидроксилов только гидроксид аммония NH_4OH — слабое основание; образуется при растворении в воде аммиака (см. § 6.2; см. также § 9.5).

ний те небольшие равновесные концентрации иона OH^-, которые они поставляют в раствор при диссоциации, определяют свойства этого класса соединений.

Получение оснований. Общий метод получения оснований базируется на реакциях обмена, с помощью которых могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые основания.

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4 \qquad (9.10)$$

$$K_2CO_3 + Ba(OH)_2 = 2KOH + BaCO_3\downarrow \qquad (9.11)$$

При получении этим методом растворимых оснований в осадок выпадает нерастворимая соль.

При получении нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, так как может произойти растворение амфотерного основания, например:

$$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl$$

В подобных случаях для получения гидроксидов используют гидроксид аммония, в котором амфотерные гидроксиды не растворяются:

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Гидроксиды серебра и ртути настолько легко разлагаются, что при попытке их получения обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают оксиды:

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3$$

В промышленности щелочи обычно получают электролизом водных растворов хлоридов.

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{ϟ}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

Щелочи можно также получить взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов (*см.* выше реакции (9.4)) с водой.

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2$$
$$SrO + H_2O = Sr(OH)_2$$

Химические свойства оснований. Все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов.

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

Характерная реакция оснований — реакция нейтрализации (с кислотами). В нее вступают как щелочи, так и нерастворимые основания.

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$$
$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O \qquad (9.12)$$

Выше было показано, как щелочи взаимодействуют с кислотными оксидами.

Основания могут вступать в реакцию с кислыми солями.

$$2NaHSO_3 + 2KOH = Na_2SO_3 + K_2SO_3 + 2H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2NaHSO_4 = CuSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Необходимо особо подчеркнуть *способность растворов щелочей реагировать с некоторыми неметаллами* (галогенами, серой, белым фосфором, кремнием).

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O \text{ (на холоде)}$$

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O \text{ (при нагревании)}$$

$$6KOH + 3S = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

$$3KOH + 4P + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$

$$2NaOH + Si + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Кроме того, в концентрированных растворах щелочей при нагревании растворяются также некоторые металлы (соединения этих металлов обладают амфотерными свойствами):

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

§ 9.5. Кислоты

Определение кислот было дано ранее *в рамках теории электролитической диссоциации* (см. § 6.5). Дальнейшее развитие химии потребовало уточнения этого определения, а также определения оснований.

Согласно *протолитической теории кислот и оснований*, предложенной одновременно датским химиком Брёнстедом и английским химиком Лоури, **кислотой** называют вещество, *отщепляющее* при данной реакции *протоны*, а *основанием* — вещество, способное *принимать протоны*.

$$\text{кислота} \rightarrow \text{основание} + H^+$$

На основе таких представлений понятны *основные свойства аммиака*, который благодаря наличию неподеленной электронной пары при атоме азота эффективно принимает протон при взаимодействии с кислотами, образуя ион аммония посредством донорно-акцепторной связи (см. § 3.2).

$$\underset{\text{кислота}}{HNO_3} + \underset{\text{основание}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}}{NO_3^-}$$

Более общее определение кислот и оснований предложил американский химик Г. Льюис. Он предположил, что кислотно-основные взаимодействия совсем *не обязательно происходят с переносом протона*. В определении кислот и оснований по Льюису основная роль в химических реакциях отводится *электронным парам*.

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют ***кислотами Льюиса***.

Так, например, фторид алюминия AlF_3 — это кислота, так как он способен принимать электронную пару при взаимодействии с аммиаком.

$$AlF_3 + :NH_3 \rightleftarrows [AlF_3]:[NH_3]$$

Таблица 9.2

Сопоставление определений кислот и оснований

Класс веществ	Кислоты и основания		
	по Аррениусу	по Брёнстеду–Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают H^+	Отдают H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH^-	Принимают H+	Отдают электронные пары

Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют **основаниями Льюиса** (аммиак — основание).

Определение Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, которые рассматривались ранее предложенными теориями. В таблице 9.2 сопоставлены определения кислот и оснований, используемые в настоящее время.

Номенклатура и классификация кислот. Поскольку существуют разные определения кислот, их классификация и номенклатура довольно условны.

По числу атомов водорода, способных к отщеплению в водном растворе, кислоты делят на *одноосно́вные* (например, HF, HNO_2), *двухосно́вные* (H_2CO_3, H_2SO_4) и *трехосно́вные* (H_3PO_4).

По составу кислоты делят на *бескислородные* (HCl, H_2S) и *кислородсодержащие* ($HClO_4$, HNO_3).

Обычно *названия кислородсодержащих кислот* производятся от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*, если степень окисления неметалла равна номеру группы. По мере понижения степени окисления суффиксы меняются (в порядке уменьшения степени окисления металла): *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*:

$HClO_4$ — хлорная кислота;

$HClO_3$ — хлорноватая кислота;

$HClO_2$ — хлористая кислота;
$HClO$ — хлорноватистая кислота;
H_2CO_3 — угольная кислота;
H_3AsO_4 — мышьяковая кислота;
HNO_3 — азотная кислота;
HNO_2 — азотистая кислота;
H_2SO_4 — серная кислота;
H_2SO_3 — сернистая кислота.

Названия бескислородных кислот производятся от названия неметалла с прибавлением окончания *-водородная*:

HF — фтороводородная кислота;
HCl — хлороводородная кислота;
HBr — бромоводородная кислота;
HI — иодоводородная кислота;
H_2S — сероводородная кислота;
H_2Se — селеноводородная кислота.

Если рассмотреть полярность связи водород–неметалл в пределах периода, легко можно связать полярность этой связи с положением элемента в Периодической системе. От атомов металлов, легко теряющих валентные электроны, атомы водорода принимают эти электроны, образуя устойчивую двухэлектронную оболочку типа оболочки атома гелия, и дают ионные гидриды металлов (см. гл. 10).

В водородных соединениях элементов III–IV групп Периодической системы бора, алюминия, углерода, кремния образуют ковалентные, слабополярные связи с атомами водорода, не склонные к диссоциации. Для элементов V–VII групп Периодической системы в пределах периода полярность связи неметалл–водород увеличивается с зарядом атома, но распределение зарядов в возникающем диполе иное, чем в водородных соединениях элементов, склонных отдавать электроны. Атомы неметаллов, у которых для завершения электронной оболочки необходимо несколько электронов, оттягивают к себе (поляризуют) пару электронов связи тем сильнее, чем больше заряд ядра. Поэтому в рядах CH_4 — NH_3 — H_2O — HF или SiH_4 — PH_3 — H_2S — HCl связи с атомами водорода, оставаясь ковалентными, приобретают более полярный характер, а атом водорода в диполе связи элемент–водород становится более электроположительным. Если полярные молекулы оказываются в полярном растворителе, может происходить процесс электролитической диссоциации (подробно см. § 6.5).

Если говорить о водных растворах, где растворитель — вода, то следует помнить, что вода H_2O, или оксид водорода, сама способна к частичной диссоциации $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$. Вполне правильно предположить, что водородные соединения элементов IV и V групп Периодической системы $ЭH_x$ (например, Э = C, N, P и др.) в водных растворах не диссоциируют; там всегда присутствует вода, которая легче, чем они, диссоциирует по

связи О–Э. Соединения элементов IV и V групп с металлами, в которых связи Э–металл ионные, разрушаются водой, играющей в данном случае роль сильной кислоты.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$
$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$
$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$
$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Напротив, в водородных соединениях элементов VI и VII групп связь Э–Н полярная, и они смогут диссоциировать по этой связи, причем образующийся ион водорода обратимо присоединяется (координируется) к молекуле воды кислорода по электронной паре с образованием иона гидроксония:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-$$

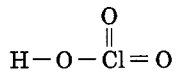
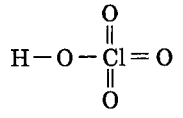
Разрыв связи Э–Н с ионизацией частиц происходит тем легче, чем больше размер атома неметалла, поэтому в ряду галогеноводородных кислот сила кислот увеличивается от HF к HI.

Обсудим поведение кислородсодержащих кислот в водных растворах. У этих кислот имеется связь Н–О–Э и, естественно, на полярность связи Н–О влияет связь О–Э. Поэтому эти кислоты диссоциируют, как правило, легче, чем вода.

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$$

На нескольких примерах рассмотрим *свойства кислородсодержащих кислот*, образованных элементами, которые способны проявлять разную степень окисления. Известно, что *хлорноватистая кислота* HClO *очень слабая*, хлористая кислота $HClO_2$ также *слабая*, но сильнее хлорноватистой, хлорноватая кислота $HClO_3$ *сильная*. Хлорная кислота $HClO_4$ — одна из *самых сильных* неорганических кислот.

Структурные формулы кислородсодержащих кислот хлора

Хлорноватистая кислота	H–O–Cl
Хлористая кислота	H–O–Cl=O
Хлорноватая кислота	
Хлорная кислота	

Для диссоциации по кислотному типу (с отщеплением иона H^+) необходим разрыв связи O–H. Как можно объяснить уменьшение прочности этой связи в ряду $HClO$ — $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$? В этом ряду увеличивается число атомов кислорода, связанных с центральным атомом хлора. Каждый раз, когда образуется новая связь кислорода с хлором, от атома хлора, а следовательно, и от одинарной связи O–Cl оттягивается электронная плотность. В результате электронная плотность частично уходит и от связи O–H, которая из-за этого ослабляется.

Такая закономерность — усиление кислотных свойств с возрастанием степени окисления центрального атома — характерна не только для хлора, но и для других элементов. Например, азотная кислота HNO_3, в которой степень окисления азота +5, более сильная, чем азотистая кислота HNO_2 (степень окисления азота +3); серная кислота H_2SO_4 (S^{+6}) более сильная, чем сернистая кислота H_2SO_3 (S^{+4}).

Получение кислот. 1. Бескислородные кислоты могут быть получены *при непосредственном соединении неметаллов с водородом* (см. § 11.2 и § 12.2).

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl,$$

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

2. Некоторые кислородсодержащие кислоты могут быть получены *взаимодействием кислотных оксидов с водой* (*см.* выше реакции (9.5)).

3. Как бескислородные, так и кислородсодержащие кислоты можно получить *по реакциям обмена* между солями и другими кислотами.

$$\left.\begin{array}{l} BaBr_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HBr \\ CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS\downarrow \\ FeS + H_2SO_{4(разб)} = H_2S\uparrow + FeSO_4 \\ NaCl_{(т)} + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + NaHSO_4 \\ AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3 \\ CaCO_3 + 2HBr = CaBr_2 + CO_2\uparrow + H_2O \end{array}\right\} \quad (9.13)$$

4. Некоторые кислоты могут быть получены с помощью *окислительно-восстановительных реакций.*

$$H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4 \quad (9.14)$$

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO. \quad (9.15)$$

Химические свойства кислот можно разделить на два типа реакций:

1) *общие* для *кислот* реакции связаны с образованием в водных растворах иона гидроксония H_3O^+;
2) *специфические* (т. е. характерные) реакции *конкретных кислот.*

Ион водорода может вступать в *окислительно-восстановительные* реакции, восстанавливаясь до водорода, а также *в реакции соединения* с отрицательно заряженными или нейтральными частицами, имеющими неподеленные пары электронов, т. е. в *кислотно-основные реакции*.

К общим свойствам кислот относятся реакции кислот с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например:

$$Zn + 2H^{+} = Zn^{2+} + H_2$$

К кислотно-основным реакциям относятся реакции с основными оксидами и основаниями (см. выше реакции (9.3), (9.8), (9.12)), а также со средними (см. выше *реакции* (9.13)), основными, а иногда и кислыми солями.

$$\left.\begin{aligned} &[Cu(OH)]_2CO_3 + 4HBr = 2CuBr_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O \\ &Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O \\ &2KHSO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O \end{aligned}\right\} \quad (9.16)$$

Заметим, что многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем на каждой следующей ступени диссоциация проходит труднее, поэтому при избытке кислоты чаще всего образуются кислые соли, а не средние.

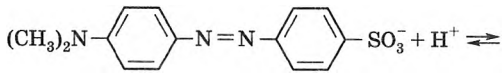
$$\left.\begin{aligned} &Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 \\ &Na_2S + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2S\uparrow \\ &NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O \\ &KOH + H_2S = KHS + H_2O \end{aligned}\right\} \quad (9.17)$$

На первый взгляд, может показаться удивительным образование кислых солей *одноосновной* (?!) фтороводородной (плавиковой) кислотой. Однако этот факт можно объяснить. В отличие от всех других галогеноводородных кислот плавиковая кислота в растворах частично полимеризована (благодаря образованию водородных связей; см. § 3.7) и в ней могут присутствовать разные частицы $(HF)_x$, а именно H_2F_2, H_3F_3 и т. д.

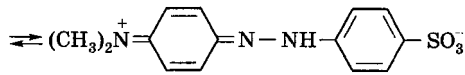
Частный случай кислотно-основного равновесия — *реакции кислот и оснований с индикаторами, которые изменяют свою окраску в зависимости от кислотности раствора. Индикаторы используются в качественном анализе для обнаружения кислот и оснований* в растворах.

Самые часто применяемые индикаторы — *лакмус* (в *нейтральной* среде *фиолетовый цвет*, в *кислой* — *красный*, в *щелочной* — *синий*), *метилоранж* (в *кислой* среде *красный*, в *нейтральной* — *оранжевый*, в *щелочной* — *желтый*), *фенолфталеин* (в *сильнощелочной* среде *малиново-красный*, в *нейтральной и кислой* — *бесцветный*).

Кислотно-основные индикаторы — органические вещества, обратимо взаимодействующие с кислотами и основаниями. Причины изменения окраски индикаторов связаны с изменением строения этих сложных молекул при изменениконцентрации ионов H^+ в растворах. При этом светопоглощение раствора сдвигается в другую область спектра. Для иллюстрации рассмотрим существование различных форм *метилового оранжевого* (соль органической сульфокислоты) в разных средах.



желтый (основная форма)



красный (кислотная форма)

В щелочной среде — желтая форма, в кислой среде — красная форма. В нейтральной среде смесь желтой и красной форм дает оранжевую окраску.

Специфические свойства различных кислот могут быть двух типов: во-первых, реакции, приводящие к образованию *нерастворимых солей*, и, во-вторых, *окислительно-восстановительные превращения*. Если реакции, связанные с наличием у них иона H^+, общие для всех кислот (качественные реакции для обнаружения кислот), специфические реакции используются как качественные на отдельные кислоты:

$$\left.\begin{aligned} &Ag^+ + Cl^- = \underset{\text{белый осадок}}{AgCl} \\ &Ba^{2+} + SO_4^{2-} = \underset{\text{белый осадок}}{BaSO_4} \\ &3Ag^+ + PO_4^{3-} = \underset{\text{желтый осадок}}{Ag_3PO_4} \end{aligned}\right\} \qquad (9.18)$$

Некоторые специфические реакции кислот обусловлены их окислительно-восстановительными свойствами.

Бескислородные кислоты в водном растворе могут только окисляться.

$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$

Кислородсодержащие кислоты могут окисляться только в том случае, если центральный атом в них находится в низшей или промежуточной степени окисления, как, например, в сернистой кислоте (см. также реакцию (9.14)):

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Многие кислородсодержащие кислоты, в которых центральный атом имеет максимальную степень окисления (S^{+6}, N^{+5}, Cr^{+6}), прояв-

ляют свойства сильных окислителей. Концентрированная H_2SO_4 — сильный окислитель.

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_{4(конц)} = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

§ 9.6. Соли

Классификация и номенклатура. Определение *солей* в рамках теории диссоциации см. в § 6.6. Соли принято делить на три группы: *средние*, *кислые и осно́вные*. В средних солях все атомы водорода соответствующей кислоты замещены на атомы металла, в кислых солях они замещены только частично, в основных солях группы OH соответствующего основания частично замещены на кислотные остатки.

Существуют также некоторые другие типы солей, например *двойные соли*, в которых содержатся два разных катиона и один анион: $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (доломит), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит), $KAl(SO_4)_2$ (алюмокалиевые квасцы); *смешанные соли*, в которых содержится один катион и два разных аниона: $CaOCl_2$ (или $Ca(OCl)Cl$); *комплексные соли*, в состав которых входит *комплексный ион*, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими *лигандами* (*см.* § 3.7): $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтая кровяная соль), $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль), $Na[Al(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; *гидратные соли* (кристаллогидраты)[1], в которых содержатся молекулы *кристаллизационной воды*: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль).

Название солей образуют из названия аниона, за которым следует название катиона.

Для солей бескислородных кислот к названию неметалла добавляют суффикс *-ид*, например хлорид натрия NaCl, сульфид железа(II) FeS и др.

При наименовании солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляют в случае высших степеней окисления окончание *-ат*, в случае низших степеней окисления окончание *-ит*. В названиях некоторых кислот для обозначения низших степеней окисления неметалла используют приставку *гипо-*, для солей хлорной и марганцовой кислот используют приставку *пер-*, например: карбонат кальция $CaCO_3$, сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$, сульфит железа(II) $FeSO_3$, гипохлорит калия KOCl, хлорит калия $KClO_2$, хлорат калия $KClO_3$, перхлорат калия $KClO_4$, перманганат калия $KMnO_4$, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

Кислые и основные соли можно рассматривать как продукт неполного превращения кислот и оснований. По международной номенклатуре атом водорода, входящий в состав кислой соли, обозначают

[1] Строго говоря, гидратные соли построены как комплексные соли. Например, формулу медного купороса можно записать как $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

приставкой *гидро-*, группу OH — приставкой *гидрокси-*: NaHS — гидросульфид натрия, $NaHSO_3$ — гидросульфит натрия, Mg(OH)Cl — гидроксихлорид магния, $Al(OH)_2Cl$ — дигидроксихлорид алюминия.

В названиях комплексных ионов сначала указывают лиганды, завершают названием металла с указанием соответствующей степени окисления (римскими цифрами в скобках). В названиях комплексных катионов используют русские названия металлов, например: $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ — хлорид тетраамминмеди(II), $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ — сульфат диамминсеребра(I). В названиях комплексных анионов используют латинские названия металлов с суффиксом -ат, например: $K[Al(OH)_4]$ — тетрагидроксиалюминат калия, $Na[Cr(OH)_4]$ — тетрагидроксихромат натрия, $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(II) калия.

Названия гидратных солей (*кристаллогидратов*) образуются двумя способами. Можно воспользоваться системой названий комплексных катионов, описанной выше; например, медный купорос $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (или $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) можно назвать сульфат тетрааквамеди(II). Однако для наиболее известных гидратных солей чаще всего число молекул воды (степень гидратации) указывают численной приставкой к слову «*гидрат*», например: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — пентагидрат сульфата меди(II), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — декагидрат сульфата натрия, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ — дигидрат хлорида кальция.

Способы получения и химические свойства солей. Соли могут быть получены из неорганических соединений практически любого класса. Многие способы получения солей приведены выше (см. реакции (9.1)–(9.3), (9.6)–(9.13), (9.16)–(9.18)). Наряду с этими способами соли бескислородных кислот могут быть получены при непосредственном взаимодействии металла и неметалла (Cl, S и т. д.).

Многие соли устойчивы при нагревании. Однако соли аммония, а также некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления, при нагревании разлагаются.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$2Ag_2CO_3 = 4Ag + 2CO_2 + O_2$$
$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$
$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$
$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$
$$4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2$$
$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$
$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$
$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$
$$2KClO_3 \overset{MnO_2}{=} 2KCl + 3O_2$$
$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

В химических реакциях солей проявляются свойства как катионов, так и анионов, входящих в их состав. Катионы металлов, находящиеся в растворах, могут вступать в реакции с другими анионами с образованием нерастворимых соединений:

$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$$

или же в окислительно-восстановительные реакции:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

$$Cu + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag$$

$$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$$

Первые две реакции могут происходить между солью и кислотой или солью и основанием, а последние три указывают на окислительно-восстановительные свойства солей.

Анионы, входящие в состав солей, могут соединяться с катионами с образованием осадков или малодиссоциированных соединений, а также участвовать в окислительно-восстановительных реакциях:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

$$SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$$

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow$$

$$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O\uparrow$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

«берлинская лазурь»

$$4Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

«турнбулева синь»

Установлено, что «берлинская лазурь» и «турнбулева синь» — одно и то же вещество, так как эти комплексы находятся между собой в равновесии (подробно об этом см. §17.4).

Итак, соль может реагировать с солью, кислотой и основанием (реакции обмена), а также металлом и неметаллом.

Задачи с решениями

Задача 56. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода Периодической системы.

Решение. Один из оксидов должен быть основным (или амфотерным), а другой — кислотным (или амфотерным). Во 2-м периоде Li_2O — основный оксид, BeO — амфотерный, CO_2 и N_2O_5 — кислотные.

В 4-м периоде K_2O, CaO, FeO — основные оксиды, Cr_2O_3 — амфотерный, As_2O_5, CrO_3, SeO_3 — кислотные оксиды. Уравнения реакций:

$$CO_2 + K_2O = K_2CO_3$$
$$Li_2O + SeO_3 = Li_2SeO_4$$
$$N_2O_5 + CaO = Ca(NO_3)_2$$

Задача 57. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

Решение. а) Железо при нагревании с серой образует сульфид железа(II).

$$Fe + S = FeS$$

б) Соли в водном растворе вступают в обменные реакции друг с другом, если один из продуктов реакции выпадает в осадок.

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

в) Соли образуются при растворении металлов в кислотах.

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Задача 58. Приведите примеры реакций образования основания: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

Решение. а) Из двух простых веществ можно получить единственное основание — аммиак (основание Льюиса).

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Реакция протекает при высоком давлении и при высокой температуре в присутствии катализаторов.

б) Два сложных вещества, образующих основание, — это, например, оксид щелочного металла и вода.

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

в) Щелочные и щелочноземельные металлы активно реагируют с водой, образуя щелочь и водород.

$$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2$$

Задача 59. Напишите уравнения реакций одной и той же средней соли: а) с кислотой; б) с основанием.

Решение. Реагировать как с кислотой, так и с основанием могут соли аммония и слабых кислот, например карбонат аммония.

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + CO_2 + H_2O$$
$$(NH_4)_2CO_3 + 2KOH = K_2CO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Последняя реакция протекает при нагревании.

Задача 60. Напишите уравнение реакции, в которой из трех сложных веществ образуется кислая соль.

Решение. Образование гидрокарбоната аммония при пропускании избытка углекислого газа через водный раствор аммиака:

$$CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HCO_3$$

Задача 61. Приведите примеры образования солей: а) из двух газообразных веществ; б) из двух твердых веществ; в) из твердого и газообразного веществ.

Решение. а) В газовой фазе может протекать реакция между газообразным основанием (аммиаком) и газообразной кислотой (хлороводородом).

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

б) Из двух твердых веществ соль образуется при нагревании основного и амфотерного оксидов, например:

$$CaO + Al_2O_3 = Ca(AlO_2)_2$$

в) Твердое вещество — основный оксид (или основание), газообразное вещество — кислотный оксид.

$$K_2O + SO_2 = K_2SO_3$$

Задачи для самостоятельного решения

394. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 3-го периода и оксидом элемента 5-го периода Периодической системы.

395. Напишите уравнения реакций, в которых при взаимодействии с водой образуются растворимые и нерастворимые соединения.

396. A — простое вещество; B — сложное вещество. Приведите примеры реакций:

$$A + B \rightarrow \ldots;\ A + \text{другое вещество} \rightarrow \ldots;$$

$$B + \text{другое сложное вещество} \rightarrow \ldots .$$

397. Напишите уравнения реакций одной и той же средней соли: а) с кислотой, б) с основанием.

398. Приведите пример реакции между двумя сложными веществами, среди продуктов которой есть простое вещество.

399. Приведите пример реакции, в ходе которой из трех сложных веществ образуется средняя соль.

400. Напишите в общем виде уравнение реакции окисления металла ионами водорода.

401. Напишите два уравнения реакций, соответствующих схеме: оксид + соль → оксид + соль.

402. Напишите два уравнения реакций, соответствующих схеме: кислая соль + основание → средняя соль + средняя соль.

403. Напишите два уравнения реакций, соответствующих схеме: оксид + кислота → оксид + кислота.

404. Напишите уравнение реакции, соответствующей схеме: соль + слабая кислота → соль + сильная кислота.

405. Напишите уравнения реакции.

а) Между двумя оксидами.

б) Между двумя основаниями.

в) Между двумя кислотами.

г) Между двумя средними солями.

д) Между двумя кислыми солями.

Глава 10

ВОДОРОД — УНИКАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

§ 10.1. Общая характеристика

Начнем изучение элементов с водорода, имеющего по сравнению с другими элементами самое простое строение атома. Его электронная конфигурация в основном состоянии $1s^1$. Из столь простой электронной структуры атома водорода, однако, вовсе не следует, что у водорода простые физические и химические свойства. Свойства водорода совершенно отличаются от свойств всех других элементов.

Строение атома и положение в Периодической системе. Атом водорода имеет самое простое строение: ядро состоит из одного протона и один электрон находится на 1*s*-орбитали (см. § 2.2). Такое строение обусловливает уникальные свойства водорода. Во-первых, электронная оболочка атома водорода имеет лишь одну электронную орбиталь (1*s*), на ней же находится его единственный валентный электрон. Поэтому этот электрон не экранирован от положительно заряженного ядра внутренними электронами. Во-вторых, внешней оболочке водорода достаточно приобрести или потерять лишь один электрон, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации. Наконец, поскольку атом водорода состоит всего из одного электрона и одного протона, он имеет очень малые размеры. В самом деле, среди всех элементов *ковалентный радиус водорода*[1)] минимальный (0,03 нм). Эти особенности объясняют многие отличительные свойства водорода и его *особое положение в Периодической системе*.

Какое место должен занимать водород в Периодической системе? Вопрос кажется странным, конечно же, водород должен занимать первое место. *Но в какую группу его поместить*? Здесь единого мнения нет. В одних случаях водород помещают в подгруппу щелочных

[1)] Ковалентный радиус равен половине межъядерного расстояния (длины связи) между двумя одинаковыми атомами, связанными друг с другом ковалентной связью (см. рис. 3.2).

металлов, в других — в подгруппу галогенов. Некоторые составители Периодической таблицы ставят его и в I, и в VII группу. Чтобы понять, почему это возможно, сравним его свойства со свойствами щелочных металлов и галогенов.

Атом водорода имеет электронную конфигурацию $1s^1$, т. е. у него один валентный электрон, как у щелочных металлов, и так же, как эти элементы, он способен превращаться в положительно заряженный ион, отдавая электрон:

$$H^0 - e = H^+ \qquad (10.1)$$

Однако сходство реакций водорода, протекающих по схеме (10.1), с аналогичными превращениями щелочных металлов весьма формальное. Сопоставление его энергии ионизации с энергией ионизации лития и натрия (табл. 10.1) показывает, что водород очень сильно отличается от остальных элементов I группы Периодической системы — щелочных металлов.

Таблица 10.1

Энергии ионизации водорода, лития и натрия

Элемент	Энергия ионизации, кДж/моль
Водород	1310
Литий	520
Натрий	500

Если удаление одного электрона от атома щелочного металла происходит достаточно легко и приводит к образованию устойчивой конфигурации инертного газа, потеря электрона атомом водорода требует больших затрат энергии (см. табл. 10.1); при этом он полностью лишается электронов, образуя протон H^+, размеры которого[1)] меньше размеров катионов любых других элементов. *Из-за своего малого размера* протон оказывает очень сильное поляризующее действие, и во *всех соединениях водорода*, даже с самыми активными неметаллами, образуется полярная ковалентная связь (например, H_2O, HF, HNO_3).

Таблица 10.2

Сродство к электрону водорода, фтора и хлора

Элемент	Сродство к электрону, кДж/моль
Водород	−72
Фтор	−332,6
Хлор	−364

1) Эффективный радиус протона очень мал (~10^{-6} нм).

Атомы водорода способны *не только отдавать, но и присоединять электрон* (хотя и с трудом), приобретая при этом электронную конфигурацию инертного газа гелия и образуя гидрид-ион H^-.

$$H^0 + e = H^- \qquad (10.2)$$

В виде ионов H^- водород входит в состав, например, *гидридов* (соединений водорода с металлами). Способность водорода вступать в реакцию по схеме (10.2) аналогична способности галогенов присоединять электроны, приобретая при этом конфигурацию инертных газов (см. § 11.1). По этому свойству его, казалось бы, можно поместить первым в VII группу Периодической системы перед галогенами, тем более по многим своим *физическим свойствам* водород *близок к галогенам*. Так, подобно фтору и хлору, водород при обычных условиях — двухатомный *газ*, а не металл. Как и у галогенов (см. табл. 11.1), у водорода низкая температура кипения (−252,8 °С) и плавления (−259,2 °С).

Однако водород не *p*-элемент, и сопоставление его сродства к электрону со сродством к электрону фтора и хлора (табл.10.2) показывает, что ему не место в VII группе Периодической системы. Отметим также, что, хотя водород, подобно галогенам, образует двухатомные молекулы, в молекуле водорода связь между атомами намного прочнее, чем в молекулах фтора или хлора. В этом можно убедиться путем сопоставления энергии связи в молекуле водорода H_2 (436 кДж/моль) и молекулах свободных галогенов Hal_2 (см. табл. 11.1).

Таким образом, несмотря на некоторые похожие свойства водорода и галогенов и водорода и щелочных металлов, отнесение водорода только к группе щелочных металлов или только к группе галогенов не позволяет правильно описывать все его свойства, используя аналогию со свойствами других элементов соответствующей группы.

Все отмеченные факты убеждают, что *правильнее всего рассматривать водород как особый (уникальный) химический элемент, не имеющий полных аналогов.*

Изотопы. Существуют три изотопа водорода: протий ^1_1H, дейтерий ^2_1H (D) и тритий ^3_1H (T) (см. § 2.4). В природном водороде содержится 99,985% протия и 0,015% дейтерия. Тритий — неустойчивый радиоактивный изотоп, встречается лишь в следовых количествах. Он испускает β-частицы и имеет период полураспада 12,26 года (см. табл. 2.2).

Все изотопы водорода проявляют практически одинаковые химические свойства, однако их физические свойства различны (см. таблицу 10.3).

Таблица 10.3

Физические свойства водорода H_2 и дейтерия D_2

Физические свойства	H_2	D_2
Относительная молекулярная масса	2,016	4,028
Температура плавления, °С	−259,2	−254,5
Температура кипения, °С	−252,6	−249,4

Для любого водородного соединения существует дейтериевый аналог. Самое важное соединение дейтерия — оксид дейтерия D_2O, так называемая *тяжелая вода*. Тяжелая вода D_2O используется в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов.

Оксид дейтерия получают электролизом воды. По мере того как на катоде происходит выделение H_2, вода обогащается оксидом дейтерия. Этим методом из 100 л воды удается получить 7,5 мл 60%-го раствора D_2O в H_2O.

Распространенность в природе. Водород входит в состав соединений, с которых начинается изучение химии в школе, — вода H_2O, метан CH_4, серная кислота H_2SO_4, аммиак NH_3, этанол C_2H_5OH, уксусная кислота CH_3COOH. Во Вселенной водород — *самый распространенный элемент*: он составляет до 90% массы Солнца и многих звезд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн состоят в основном из водорода. На Земле водород — девятый элемент по распространенности. На него приходится 0,8% массы Земли. Число соединений, в составе которых есть водород, столь же велико, как для углерода. *Самое важное природное соединение водорода — вода.* Водород входит в состав нефти, природного газа, а также во все животные и растительные организмы. В свободном состоянии водород встречается очень редко (присутствует в вулканических газах). Однако водород постоянно улетучивается из земной атмосферы в космическое пространство.

§ 10.2. Химические свойства водорода

Даже из общего рассмотрения ясно, что в зависимости от условий водород может проявлять как окислительную, так и восстановительную способность (см. схемы 10.1 и 10.2).

Энергия связи в молекуле водорода велика, что объясняет сравнительно малую активность *молекулярного* водорода при обычных условиях. Так, при обычной температуре водород реагирует лишь с фтором (даже в темноте) и с хлором при освещении (см. § 11.2). При повышенной температуре водород реагирует со многими веществами, например с кислородом он образует воду с выделением большого

количества теплоты. Эта реакция подробно описана в § 5.1 (см. реакции 5.6–5.7).

При нагревании водород *обратимо* реагирует также с бромом, иодом (см. реакции (5.22) и (5.23) в § 5.3), серой (§ 12.2) и азотом, причем с последним только в присутствии катализатора и при высоком давлении (реакция синтеза аммиака детально обсуждается в § 5.4).

Водород при нагревании способен реагировать не только с простыми, но и со сложными веществами.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$$

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

Во всех упомянутых выше реакциях водород — *восстановитель* и образует соединения, в которых его степень окисления +1.

Окислительная способность водорода проявляется в реакциях со многими активными металлами при повышенных температурах и давлении. В этих реакциях образуются *гидриды*, в которых степень окисления водорода равна −1, например:

$$2Li + H_2 = 2LiH$$

По внешнему виду и многим физическим свойствам гидриды похожи на галогениды. Так, например, гидрид натрия — белое кристаллическое вещество, напоминающее хлорид натрия. Однако химические свойства NaH и NaCl сильно различаются. Так, NaCl растворяется в воде и диссоциирует в растворе на ионы. Гидрид натрия водой разлагается с образованием щелочи и водорода.

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow \qquad (10.3)$$

Кроме того, в отличие от галогенидов металлов гидриды при нагревании разлагаются еще до достижения температуры плавления, например:

$$2KH \xrightarrow{t} 2K + H_2 \qquad (10.4)$$

Эти сравнения еще раз убеждают нас в том, насколько различны по своим химическим свойствам водород и галогены. Более того, сходство химических свойств водорода и щелочных металлов также только формально. Так, водород, реагируя с хлором, дает хлороводород — газообразное вещество с *полярной* связью, тогда как щелочные металлы с хлором дают твердые хлориды с *ионной* связью.

В заключение отметим, что *атомарный* водород обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с молекулярным водородом. Атомарный водород уже при комнатной температуре реагирует с серой, азотом, бромом, образуя соединения того же состава, что и молекулярный водород. Некоторые оксиды металлов,

например PbO, CuO, HgO, восстанавливаются атомарным водородом до свободных металлов при обычных температурах. Причина высокой реакционной способности атомарного водорода в том, что в этом случае не требуется затраты энергии для разрыва связи в молекуле H_2.

§ 10.3. Получение водорода и его применение

Мировой уровень промышленного производства водорода достигает более 50 млн т в год.

В промышленности водород получают несколькими способами.

1. *Электролиз водных растворов солей* (электролиз раствора NaCl см. § 11.3).

2. *Пропусканием паров воды над раскаленным коксом* при температуре ~1000 °С получают *водяной газ*, т. е. смесь H_2, H_2O и CO:

$$H_2O + C \rightleftarrows H_2 + CO$$

Затем водяной газ пропускают над катализатором из оксида железа(III) при температуре 450 °С — оксид углерода(II) реагирует с водой и образуется водород.

$$CO + H_2O_{(пар)} \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Иногда это превращение называют *реакцией сдвига*. Оксид углерода(IV) удаляют из смеси путем растворения в воде под высоким давлением.

3. *Получение из природного газа*. Современные методы получения больших количеств водорода основаны на *конверсии с водяным паром* природного газа, содержащего метан (см. § 19.7). На первой стадии этого процесса смесь природного газа с водяным паром пропускают над поверхностью никелевого катализатора при температуре 1000 °С.

$$\underset{\text{синтез-газ}}{CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2}$$

Полученную смесь используют как источник водорода при синтезе аммиака в процессе Габера–Боша (см. § 5.4). Для этого на второй стадии проводят реакцию сдвига, а затем удаляют оксид углерода(IV), как описано выше.

Водород получают также из природного газа путем каталитического окисления метана кислородом.

$$2CH_{4(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2CO_{(г)} + 4H_{2(г)}$$

4. *Крекинг и риформинг углеводородов*. Водород получают при переработке нефти в качестве побочного продукта в процессах крекинга и риформинга углеводородов (см. § 19.7).

В лабораторных условиях для получения водорода используют несколько методов.

1. *Получение водорода действием разбавленных кислот на металлы.* Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений (см. гл. 8) левее водорода, реагируют с разбавленной серной или соляной кислотой, образуя соль и водород. Для проведения такой реакции чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту.

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

2. *Получение водорода с помощью электролиза.* При электролизе разбавленных водных растворов щелочей или кислот на катоде происходит выделение водорода, например:

$$2H_3O^+ + 2e = H_2\uparrow + 2H_2O$$

3. *Получение водорода действием щелочей на цинк или алюминий.* Цинк и алюминий реагируют с *водными растворами* гидроксида натрия и гидроксида калия, образуя водород.

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

4. *Гидролиз гидридов* (см. уравнение (10.3)).

5. *Взаимодействие кальция с водой.*

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Применение водорода.

Получение аммиака. Половина производимого в промышленности водорода используется для синтеза аммиака в процессе Габера–Боша (см. § 5.4). Около трети получаемого аммиака расходуется в производстве азотной кислоты, которая необходима для производства взрывчатых веществ, красителей и азотных удобрений.

Получение неорганических веществ. Водород идет на производство хлороводорода и соляной кислоты (см. гл. 11).

Получение органических соединений. Водород используют в синтезе метанола. Метанол получают при взаимодействии водорода и оксида углерода(II) при температуре 400 °С и давлении 300 атм в присутствии катализатора из оксида цинка и оксида хрома(III).

$$2H_2 + CO \xrightarrow{ZnO/Cr_2O_3} CH_3OH$$

Метанол применяется как растворитель, а также в производстве других органических продуктов.

Переработка нефти. Приблизительно 12% всего производимого водорода используют на предприятиях по переработке нефти для

гидрирования соединений серы, содержащихся в нефти. Это позволяет удалить вредные примеси серы из нефти.

Производство маргарина. При гидрировании (водородом) растительных масел в присутствии никелевого катализатора получают твердые пищевые жиры — *маргарины*. Суть этого процесса состоит в превращении двойных углерод-углеродных связей (в растительных маслах) путем присоединения водорода в простые углерод-углеродные связи (см. гл. 27).

§ 10.4. Вода и пероксид водорода

Из огромного числа соединений водорода здесь мы обсудим свойства только его оксида (воды) и пероксида (перекиси водорода).

Вода. *Вода — самое распространенное соединение на Земле.* Масса воды на Земле оценивается в 10^{18} т. Водой покрыто приблизительно четыре пятых земной поверхности. Это единственное вещество, которое в природных условиях существует в трех агрегатных состояниях: жидкость, твердое вещество (лёд) и газ (водяной пар). Вода широко используется в промышленности, быту и в лабораторной практике; она необходима для поддержания жизни. Приблизительно две трети массы человеческого тела приходится на долю воды; во многих пищевых продуктах весьма большое содержание воды (табл. 10.4).

Таблица 10.4

Содержание воды в некоторых пищевых продуктах

Пищевые продукты	Содержание воды, масс. %
Помидоры	95
Грибы	92
Молоко	87
Апельсины	86
Яблоки	84
Рыба	82
Картофель	76
Яйца	75
Мясо (говядина)	64

Вода — ковалентное соединение. Строение молекулы воды подробно рассмотрено в § 3.4 (см. рис. 3.4). В природе вода всегда загрязнена различными солями, растворенными в ней. Для очистки от примесей воду «перегоняют», полученный продукт называют *дистиллированной* водой.

Чистая вода — бесцветная жидкость (газ или лёд), не имеет запаха, но с особым вкусом. Редкая особенность воды состоит в том, что ее плотность в жидком состоянии при 4 °С больше плотности льда, поэтому лёд плавает на поверхности воды. Это аномальное свойство воды объясняется образованием водородных связей между молекулами воды как в жидком, так и в твердом состоянии (см. § 3.7). Поскольку молекула воды обладает значительным дипольным моментом, вода — хороший растворитель для веществ с ионными и полярными связями. Растворение веществ в воде сопровождается гидратацией (см. § 6.1). Водные растворы многих веществ проводят электрический ток; такие вещества называются электролитами. Чистая вода — слабый электролит и плохо проводит электрический ток (подробнее см. раздел «Ионное произведение воды» в § 6.5).

Вода участвует во множестве химических реакций в качестве растворителя, реагента либо продукта. Здесь мы обсудим важнейшие химические реакции, в которых вода участвует в качестве реагента.

1. *Кислотно-основные реакции.* Вода обладает *амфотерными* свойствами. Это означает, что она может выступать как в роли кислоты, например:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

так и в роли основания, например:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

2. Вода воздействует гидролитически на многие соли, образуя либо *гидраты* (гидратная вода в кристаллах солей называется *кристаллизационной*):

$$CaCl_2 + 6H_2O = CaCl_2 \cdot 6H_2O$$

либо продукты гидролиза:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Реакции гидролиза солей подробно обсуждаются в § 6.7.

Гидролиз органических соединений — также распространенный процесс. Один из самых известных примеров — гидролиз сложных эфиров (см. гл. 27).

3. Вода окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до олова (см. табл. 8.1). Например, с щелочными металлами вода бурно реагирует на холоде:

$$2K + H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$$

с алюминием (предварительно очищенным от оксидной пленки) — при кипячении:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

с железом — в виде пара при сильном нагревании:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Пероксид водорода (перекись водорода) H_2O_2. Это тяжелая полярная жидкость голубоватого цвета. Строение молекулы H_2O_2 показано на рисунке 10.1.

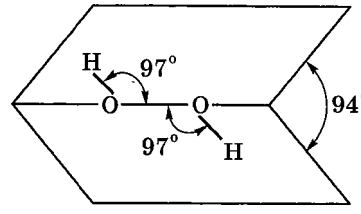


Рис. 10.1. Строение молекулы пероксида водорода

В жидком состоянии молекулы пероксида водорода сильно ассоциированы благодаря водородным связям. Поскольку по сравнению с водой пероксид водорода имеет больше возможностей для образования водородных связей, у пероксида водорода более высокие плотность, вязкость и температура кипения (150,2 °С). Пероксид водорода смешивается с водой во всех соотношениях. Чистый H_2O_2 и весьма концентрированные растворы взрываются на свету. Для технических целей выпускают растворы пероксида разной концентрации; 30%-й раствор пероксида водорода в воде, стабилизированный добавлением фосфатов, называется «пергидроль».

Пероксид водорода каталитически разлагается при комнатной температуре, выделяя в первый момент атомарный кислород. На этом основано использование 3%-го раствора H_2O_2 в медицине.

Пероксид водорода вступает в реакции трех типов.

1. *Без изменения пероксидной группировки*:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

2. В качестве *восстановителя*:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

3. В *качестве окислителя*, что более характерно (см. также реакцию (9.14)):

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O \qquad (10.5)$$

В лаборатории пероксид водорода обычно получают действием разбавленной серной кислоты на пероксид бария.

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

Пероксид водорода имеет разные применения: в производстве отбеливателей, вводимых в синтетические моющие средства; для получения различных пероксидов, особенно в органической химии; в реакциях полимеризации; для получения антисептических средств; *для реставрации живописи на основе свинцовых красок* (см. § 12.4).

Задачи с решениями

Задача 62. В сосуде имеется смесь водорода и хлора. Как изменится давление в сосуде при пропускании через смесь электрической искры?

Решение. При пропускании искры газы реагируют по уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

В результате этой реакции общее количество молекул в газовой фазе не изменяется, поэтому давление в сосуде также остается неизменным.

Задача 63. Газ, выделившийся при действии 2,0 г цинка на 18,7 мл 14,6%-й соляной кислоты (плотность раствора 1,07 г/мл), пропустили при нагревании над 4,0 г оксида меди(II). Чему равна масса полученной твердой смеси?

Решение. При действии цинка на соляную кислоту выделяется водород

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

который при нагревании восстанавливает оксид меди(II) до меди.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Найдем количества веществ в первой реакции.

$$m(\text{р-ра HCl}) = 18{,}7 \cdot 1{,}07 = 20{,}0 \text{ г}$$

$$m(HCl) = 20{,}0 \cdot 0{,}146 = 2{,}92 \text{ г}$$

$$\nu(HCl) = 2{,}92/36{,}5 = 0{,}08 \text{ моль}$$

$$\nu(Zn) = 2{,}0/65 = 0{,}031 \text{ моль}$$

Цинк находится в недостатке, поэтому количество выделившегося водорода

$$\nu(H_2) = \nu(Zn) = 0{,}031 \text{ моль}$$

Во второй реакции в недостатке находится водород, поскольку $\nu(CuO) = 4{,}0/80 = 0{,}05$ моль. В результате реакции 0,031 моль CuO превратится в 0,031 моль Cu; потеря массы составляет

$$m(CuO) - m(Cu) = 0{,}031 \cdot 80 - 0{,}031 \cdot 64 = 0{,}50 \text{ г}$$

Масса твердой смеси CuO с Cu после пропускания водорода составит $4{,}0 - 0{,}5 = 3{,}5$ г.

Ответ. 3,5 г.

Задачи для самостоятельного решения

406. Как изменяются свойства водородных соединений элементов в периодах и группах?

407. Напишите уравнения двух реакций: в одной водород — окислитель, в другой — восстановитель.

408. Бесцветный газ А с резким запахом хорошо растворяется в воде. При действии цинка на водный раствор этого газа выделяется горючий газ В, который при пропускании над твердым веществом С черного цвета превращает его в простое вещество красного цвета. Определите вещества А, В, С. Напишите уравнения всех реакций.

409. Напишите уравнения пяти реакций водорода со сложными неорганическими веществами. Укажите условия реакций.

410. Назовите пять органических соединений разных классов, которые могут реагировать с водородом. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

411. Твердое кристаллическое соединение, состоящее из одновалентного металла и одновалентного неметалла, энергично реагирует с водой и водными растворами кислот с выделением водорода. При взаимодействии с водой 2,4 г этого вещества выделяется 2630 мл водорода (измерено при 37 °С и 98 кПа), раствор приобретает щелочную реакцию. Определите состав вещества и напишите уравнения его реакций с водой, соляной кислотой и хлором.

412. Имеется смесь азота и водорода. Азот получен термическим разложением 12,8 г нитрита аммония, водород — растворением 19,5 г цинка в избытке разбавленной серной кислоты. В соответствующих условиях газы прореагировали, а полученную смесь пропустили через 100 мл 32%-го раствора серной кислоты (плотность 1,22 г/мл). Определите, какой газ оказался в избытке и какова массовая доля соли в растворе. Считать, что все реакции проходят с выходом 100%.

413. Анилин, полученный восстановлением 17 г нитробензола, полностью прогидрирован. Газообразные продукты горения полученного соединения после приведения к нормальным условиям заняли объем 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензола? Выходы остальных реакций условно приняты равными 100%.

414. В закрытом сосуде объемом 26 л над 60 мл 90%-й серной кислоты (плотность 1,82 г/мл) подожгли смесь водорода с избытком воздуха. После поглощения образовавшейся воды концентрация серной кислоты снизилась до 87%. Определите состав смеси газов до и после сжигания. Содержание кислорода в воздухе 21% (по объему).

Глава 11

ПОДГРУППА ГАЛОГЕНОВ

§ 11.1. Общая характеристика

Даже людям, далеким от химии, известно, что фтор входит в состав зубной пасты, хлором «хлорируют» (дезинфицируют) воду в плавательных бассейнах, соединения брома применяют в качестве успокоительного средства, спиртовой раствор иода — как антисептик. Элементы фтор, хлор, бром, иод и астат составляют главную подгруппу VII группы Периодической системы — подгруппу *галогенов*. Астат — радиоактивный элемент, он получен искусственно и в природе не встречается. У всех галогенов электронная конфигурация ns^2np^5, т. е. для образования конфигурации инертного газа им недостает одного электрона. Это обусловливает характерную степень окисления всех галогенов −1. *Фтор — самый электроотрицательный элемент*, он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления. Для хлора, брома и иода известны степени окисления +1, +3, +5 и +7.

При обычных условиях галогены существуют в виде простых веществ — двухатомных молекул Hal_2. Физические свойства в ряду галогенов существенно различаются. Так, при нормальных условиях фтор — бледно-желтый, трудносжижаемый газ; хлор — газ желто-зеленого цвета, сжижается легко; бром — красно-коричневая густая жидкость с тяжелыми коричневыми парами; иод — блестящие серо-черные кристаллы (табл. 11.1).

Из таблицы 11.1 видно, что энергия связи в Cl_2 больше, чем в Br_2, а в Br_2 больше, чем в I_2. Казалось бы, все логично объясняется: два атома галогена удерживаются друг около друга парой электронов, находящихся одновременно в поле притяжения обоих ядер. Чем больше атомный радиус галогена, тем на большем расстоянии от ядер должны находиться обобществленные электроны, образующие связь, при этом электростатические силы ослабевают, отсюда уменьшение энергии связей в молекулах Hal_2. Однако F_2 *не подчиняется общей закономерности* — прочность связи между атомами в молекуле фтора F_2 меньше, чем между атомами хлора в молекуле Cl_2.

Таблица 11.1

Физические свойства галогенов[a]

Галоген (Hal_2)	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Энергия связи Hal–Hal, кДж/моль
F_2	−219	−188	159
Cl_2	−101	−34	242
Br_2	−7	+59	193
I_2	+114	+184	151

[a] Из справочника *Дж. Эмсли*. Элементы. — М.: Мир, 1993.

Аномальное значение энергии диссоциации молекулы фтора F_2 до сих пор трактуется по-разному. Одна из гипотез связывает такое поведение фтора с тем, что в отличие от всех других галогенов у него нет свободных орбиталей на внешнем электронном слое. В молекуле хлора и других галогенов есть свободные *d*-орбитали. Действительно, например, в слое $n = 3$ у хлора заняты орбитали («ячейки») с побочным квантовым числом $l = 0$ (два *s*-электрона), $l = 1$ (пять *p*-электронов), а орбитали с $l = 2$ (*d*-орбитали) свободны. В таком случае в молекуле Cl_2 возможно некоторое смещение электронной плотности от занятых орбиталей одного атома хлора к свободным *d*-орбиталям другого атома хлора. Таким образом осуществляется дополнительное взаимодействие (по типу донорно-акцепторной связи) между атомами хлора, которое и обусловливает болеее прочную связь в молекуле Cl_2 (и молекулах других галогенов) по сравнению с F_2 (рис. 11.1).

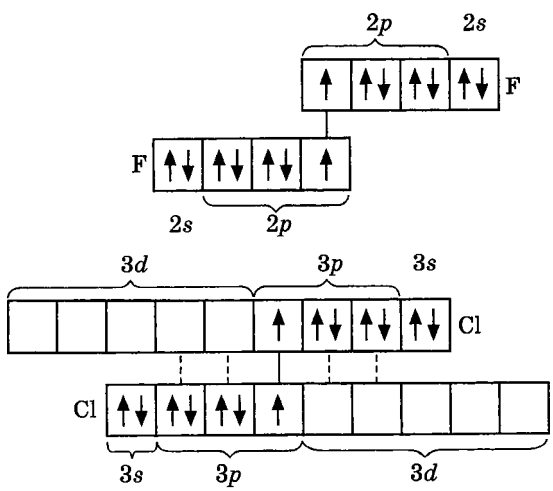


Рис. 11.1. Схема образования связей в молекулах F_2 и Cl_2

Галогены имеют характерный резкий запах, хорошо знакомый тем, кто посещает плавательные бассейны. Все галогены, особенно фтор и хлор, токсичны. Например, хлор оказывает сильное раздражающее действие, особенно на глаза и дыхательную систему, поскольку реагирует с водой (глазной влагой, влагой в легких и слизистых оболочках органов дыхания), образуя соляную и хлорноватистую кислоты (см. уравнение реакции 11.3).

Все галогены в твердом состоянии характеризуются высокой летучестью. Объясняется это тем, что их молекулы удерживаются вместе лишь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, которые остаются очень слабыми даже в кристаллах иода (см. рис. 4.7); в группе галогенов ван-дер-ваальсовы силы увеличиваются сверху вниз. В § 4.2 мы отмечали достаточно редкую особенность, характерную для иода: при нагревании под давлением 1 атм он *возгоняется*, т. е. не плавясь, испаряется; и наоборот, при охлаждении паров иод, минуя жидкое состояние, снова превращается в кристаллы.

> Поведение иода при нагревании легко объяснить, если посмотреть на его диаграмму состояния: давление в тройной точке *выше давления насыщенного пара иода* во всем интервале температур вплоть до температуры плавления (114 °С): 0,0004 атм при 0 °С; 0,0108 атм при 70 °С; 0,0599 атм при 100 °С; 0,118 атм при 114 °С. В тройной точке давление насыщенного пара иода 0,132 атм. Как же в таком случае можно получить расплав из кристаллов иода? Необходимо создать такие условия, при которых по достижении температуры в 114 °С давление паров иода над кристаллами выше давления 0,132 атм. Для этого используют посуду с очень узким выходным отверстием, например колбу с узким горлом.

Растворимость галогенов в различных растворителях может служить хорошей иллюстрацией ранее рассмотренного нами правила «подобное растворяется в подобном» (см. § 6.3). Действительно, так как молекулы галогенов неполярные, все галогены[1)] малорастворимы в воде и гораздо лучше растворимы в неполярных органических растворителях, например в бензоле, четыреххлористом углероде.

Так, один объем воды при 20 °С растворяет 2,3 объема Cl_2, или 0,7 г на 100 г воды; растворимость Br_2 и I_2 при 20 °С составляет 3,5 и 0,03 г на 100 г воды соответственно. Для сравнения отметим, что один объем четыреххлористого углерода при 20 °С растворяет 54,8 объемов Cl_2, растворимость Br_2 и I_2 при этой же температуре равна 37 и 2,9 г на 100 г CCl_4 соответственно.

[1)] Фтор — очень сильный неорганический окислитель, который окисляет воду, разлагая ее, поэтому говорить о растворимости фтора в воде, конечно, не имеет смысла.

Распространенность в природе. Из-за высокой реакционной способности галогены не встречаются в природе в свободном состоянии. Они существуют в виде солей в земной коре или в виде ионов в морской воде. Их соли очень легко растворимы, особенно при повышенных температурах. Поэтому они обнаруживаются главным образом в тех частях земной коры, которые сформировались при сравнительно невысоких температурах. Со времени образования земной коры огромное количество этих солей растворилось в океанической воде. Средняя *соленость* океанической воды около 35‰ (‰ — *промилле*, тысячные доли, 0,1 процента). В замкнутых морских водоемах или озерах испарение воды приводило к повышению концентрации соли. В результате на дне таких водоемов происходило отложение слоев соли. Даже пресноводные озера постепенно становятся солеными вследствие такого же процесса. В качестве примера укажем озеро Баскунчак в Астраханской области.

Соленость (в промилле, ‰) морской воды — масса в граммах растворенного неорганического вещества в 1 кг воды. На поверхности океанов соленость колеблется от 34,0 до 36,0‰. В тропиках она выше из-за более интенсивного испарения и сравнительно редкого выпадения дождей. Пониженная соленость обнаруживается в прибрежной зоне континентальных шельфов из-за разбавления морской воды пресными водами рек. Более высокую соленость имеют внутренние моря, изолированные или удаленные от океана. Например, соленость Средиземного моря 37–40‰, соленость Красного моря 40–41‰. Соленость Мертвого моря достигает 240‰!

В таблице 11.2 указано содержание галогенов в земной коре и морской воде. В морской воде галогены присутствуют в виде галогенид-ионов, иод также в виде ионов IO_3^-. В земной коре фтор встречается главным образом в виде полевого шпата CaF_2, хлор — в виде каменной соли NaCl и сильвинита KCl. Фтор входит в состав зубной эмали и костных тканей. Главный источник брома — морская вода.

Таблица 11.2

Распространенность галогенов в природе (в %)[a]

Галоген	Земная кора	Морская вода
F	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,8
Br	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$
I	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$

[a] Из справочника *Дж. Эмсли*. Элементы. — М.: Мир, 1993.

Фтор и иод существуют в виде единственного стабильного изотопа ^{19}F и ^{127}I соответственно (содержание каждого изотопа в природе ~100%). Хлор и бром имеют по два стабильных изотопа: ^{35}Cl (75,77%), ^{37}Cl (24,23%) и ^{79}Br (50,69%), ^{81}Br (49,31%).

§ 11.2. Химические свойства галогенов

Все галогены проявляют высокую окислительную активность, которая уменьшается при переходе от фтора к иоду.

Фтор — самый активный галоген, реагирует со всеми металлами без исключения, многие из них в атмосфере фтора самовоспламеняются, выделяя большое количество теплоты, например:

$$2Al + 3F_2 = 2AlF_3 + 2989 \text{ кДж}$$

$$2Fe + 3F_2 = 2FeF_3 + 1974 \text{ кДж}$$

Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами (H_2, S, C, Si, P) — все реакции сильно экзотермические, например:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 547 \text{ кДж} \qquad (11.1)$$

$$Si + 2F_2 = SiF_{4(г)} + 1615 \text{ кДж}$$

При нагревании фтор окисляет все другие галогены.

$$Hal_2 + F_2 = 2HalF$$

где Hal — Cl, Br, I, причем в соединениях HalF степень окисления хлора, брома и иода равна +1.

Наконец, при облучении фтор реагирует даже с инертными (благородными) газами (см. гл. 18):

$$Xe + F_2 = XeF_2 + 152 \text{ кДж}$$

Взаимодействие фтора со сложными веществами также протекает очень энергично. Так, он окисляет воду, реакция может протекать со взрывом.

$$3F_2 + 3H_2O = F_2O + 4HF + H_2O_2$$

Свободный *хлор* также очень реакционноспособен, хотя его активность меньше, чем у фтора. Он реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота и благородных газов.

Особый интерес представляет реакция хлора с водородом. Так, при комнатной температуре без освещения хлор практически не реагирует с водородом, тогда как при освещении (например, на прямом солнечном свету) эта реакция протекает со взрывом по *цепному механизму*:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \text{ и т. д.}$$

Возбуждение (инициация) этой реакции происходит под действием фотонов ($h\nu$), которые вызывают диссоциацию молекул Cl_2 на атомы; при этом возникает цепь последовательных реакций, в каждой реакции появляется частица, инициирующая начало последующей стадии.
Реакция между H_2 и Cl_2 послужила одним из первых объектов исследования цепных фотохимических реакций. Наибольший вклад в развитие представлений о цепных реакциях внес российский (советский) ученый Н. Н. Семёнов, лауреат Нобелевской премии (1956 г.).

Для сравнения приведем термохимические уравнения реакций хлора с теми же простыми веществами, с какими реагирует фтор (см. выше).

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_{3(кр)} + 1405 \text{ кДж}$$
$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_{3(кр)} + 804 \text{ кДж}$$
$$Si + 2Cl_2 = SiCl_{4(ж)} + 662 \text{ кДж}$$
$$H_2 + Cl_2 = 2HCl_{(г)} + 185 \text{ кДж} \qquad (11.2)$$

Хлор вступает в реакции со многими сложными веществами. Например, реакции замещения и присоединения хлора с углеводородами:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl + HCl$$
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

Хлор способен при нагревании вытеснять бром или иод из их соединений с водородом или металлами.

$$Cl_2 + 2HBr = 2HCl + Br_2$$
$$Cl_2 + 2HI = 2HCl + I_2$$
$$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2$$

Хлор обратимо реагирует с водой, образуя равновесную смесь веществ, называемую *хлорной водой*.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO - 25 \text{ кДж} \qquad (11.3)$$

Заметим, что в левой части этого уравнения хлор имеет степень окисления 0. В результате реакции образуется HCl, где у атома хлора степень окисления −1, и хлорноватистая кислота HOCl — Cl(+1). Такая реакция — пример реакции *самоокисления–самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

Напомним, что хлор может таким же образом реагировать (диспропорционировать) в растворе щелочей (см. § 9.4).

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O \text{ (на холоде)} \qquad (11.4)$$
$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O \text{ (при нагревании)} \qquad (11.5)$$

Химическая активность брома меньше, чем у фтора и хлора, но все же высокая, тем более что бром обычно используют в жидком состоянии, благодаря чему исходные концентрации брома в реакционной среде при прочих равных условиях больше, чем у хлора.

Приведем уравнения реакций брома с кремнием, железом и водородом.

$$\begin{aligned} Si + 2Br_2 &= SiBr_{4(ж)} + 433\ кДж \\ 2Fe + 3Br_2 &= 2FeBr_3 + 538\ кДж \\ H_2 + Br_2 &= 2HBr_{(г)} + 73\ кДж \end{aligned} \qquad (11.6)$$

Как более «мягкий» реагент бром находит широкое применение в органическом синтезе: см. например, реакцию бромирования фенола (24.5) или анилина (§ 29.2), а также качественную реакцию на присутствие в органическом соединении двойной связи (§ 21.1).

Отметим, что бром, как и хлор, растворяется в воде и, частично реагируя с ней, образует так называемую «бромную воду». Иод практически нерастворим в воде и не способен ее окислять даже при нагревании; по этой причине нельзя приготовить «иодную воду». С концентрированными растворами щелочей бром и иод реагируют аналогично хлору (см. реакции (11.4), (11.5)).

Иод существенно отличается по химической активности от остальных галогенов. Он не реагирует с большинством неметаллов, а с металлами медленно реагирует только при нагревании. Очень показательно в этом отношении взаимодействие иода с железом. *Все галогены*, кроме иода, с железом дают соли трехвалентного железа общей формулы $FeHal_3$ (Hal = F, Cl, Br), тогда как иод превращается в иодид двухвалентного железа.

$$Fe + I_2 = FeI_2 + 116\ кДж$$

Взаимодействие иода с водородом происходит только при сильном нагревании; эта реакция эндотермическая и обратимая (см. § 5.3):

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI - 53\ кДж$$

Таким образом, сравнивая химические свойства галогенов на примере приведенных реакций, убеждаемся в том, что их химическая активность последовательно уменьшается от фтора к иоду. В ряду F—I каждый галоген может вытеснять последующий из его соединений с водородом или металлами, т. е. каждый галоген в виде простого вещества способен окислять галогенид-ион любого из последующих галогенов:

$$\begin{aligned} F_2 + 2Cl^- &= 2F^- + Cl_2 \\ Cl_2 + 2Br^- &= 2Cl^- + Br_2 \\ Br_2 + 2I^- &= 2Br^- + I_2 \end{aligned} \qquad (11.7)$$

§ 11.3. Получение галогенов

Промышленные способы получения галогенов. Производство фтора и хлора основано на электролизе (см. § 8.5). Из-за высокой окислительной активности фтор получают исключительно электролизом *расплавов* фторидов металлов (в том числе и в лабораториях); хлор получают электролизом *как расплавов, так и растворов* хлоридов. Бром и иод получают с помощью химических реакций.

При электролизе *расплава* хлорида натрия ($t_{пл.}$ = 801 °C) *на катоде* выделяется металлический *натрий*, а *на аноде* — газообразный *хлор*. Схема электролиза представлена на рисунке 11.2.

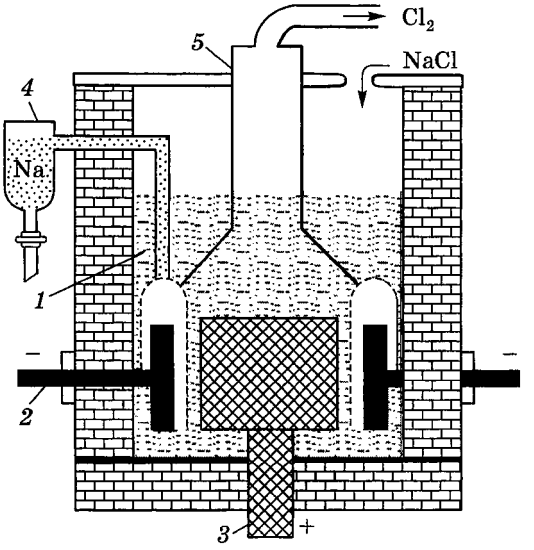


Рис. 11.2. Ванна для электролиза расплава хлорида натрия:
1 — расплав хлорида натрия; *2* — катод; *3* — анод;
4 — коллектор для натрия; *5* — колокол

Электролитическая ванна (электролизер) представляет собой футерованный огнеупорным кирпичом стальной сосуд. В качестве анода используют графитовые стержни, в качестве катода — стальной цилиндр. Сверху на ванну установлено устройство для сбора хлора (колокол). Выделяющийся в катодном пространстве металлический натрий собирается в коллектор (устройство для сбора натрия без доступа воздуха). Таким образом, при электролизе *расплава* NaCl одновременно получают хлор и металлический натрий (см. § 15.2).

Электролизом водного *раствора* NaCl получают одновременно H_2, Cl_2 и гидроксид натрия NaOH. Обычно электролизу подвергается насыщенный водный раствор поваренной соли (*рассол*), который подается в электролизер сверху (рис. 11.3).

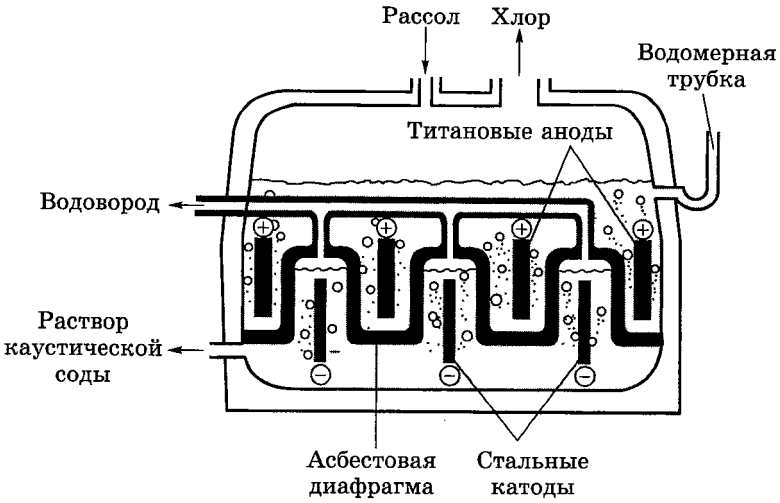


Рис. 11.3. Схема электролизера с асбестовой диафрагмой для получения едкого натра, хлора и водорода

Электролиз раствора NaCl протекает по следующей схеме:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

$$\downarrow\downarrow\downarrow$$

(−) Катод Анод (+)

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \qquad 2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$$

$$2NaCl + 2H_2O = H_2 + 2NaOH + Cl_2$$

В этом процессе требуется предотвратить соприкосновение выделяющегося на аноде хлора с накапливающимся у катода раствором гидроксида натрия (получающийся в электролизере NaOH имеет давнее техническое название *каустической соды*), так как эти вещества могут реагировать между собой (см. реакции (11.4), (11.5)). Именно по этой причине анодное пространство обязательно отделяется от катодного полупроницаемой *диафрагмой* из асбеста (рис. 11.3). Диафрагма не допускает поступление газообразного хлора Cl_2 в катодное пространство, но не препятствует движению ионов, которые обеспечивают электрический ток в электролизере.

Для получения брома и иода также можно использовать электролиз их солей, однако на практике обычно окисляют их соли (бромиды и иодиды), применяя в качестве окислителя хлор (см. реакции (11.7)). Такой метод оказался экономически выгодным, так как Cl_2 — дешевый реагент, а иодиды и особенно бромиды просто «черпают» из морской воды (см. табл.11.2).

Лабораторные способы получения галогенов. Хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Еще более эффективно окисление проводится такими окислителями, как PbO_2, $KMnO_4$, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$.

Аналогично получают бром и иод, окисляя HBr, HI или их соли. В качестве примера кратко опишем здесь *лабораторную методику* (рис. 11.4) получения брома по реакции

$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Br_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

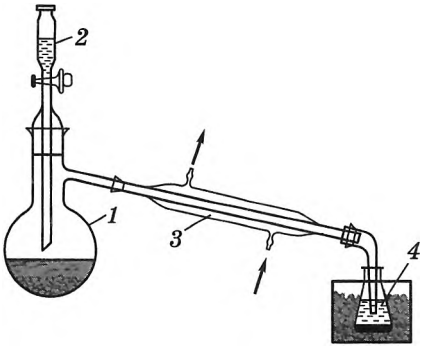


Рис. 11.4. Прибор для получения брома: *1* — реакционная колба; *2* — капельная воронка; *3* — холодильник; *4* — приемник

В колбу *1* (рис. 11.4), соединенную с холодильником *3* и приемником *4*, помещают смесь бромида калия и дихромата калия. Из капельной воронки *2*, пришлифованной к горлу колбы, приливают по каплям концентрированную серную кислоту. В ходе реакции реакционная смесь разогревается и образующийся бром в виде паров покидает реакционную смесь. Благодаря низкой температуре кипения брома для конденсации его паров применяют холодильник, непрерывно охлаждаемый проточной водой. Тяжелый жидкий бром собирают под слоем воды, приемник брома охлаждают снегом или смесью льда с солью.

§ 11.4. Соединения галогенов

Галогеноводороды, галогеноводородные кислоты и галогениды. Все галогеноводороды при обычных условиях — газы. Химическая связь в их молекулах — ковалентная полярная, причем полярность связи в ряду HF – HCl – HBr – HI уменьшается. Прочность связи также уменьшается в этом ряду (табл. 11.3). Вследствие полярности

все галогеноводороды, в отличие от галогенов, очень хорошо растворимы в воде. Так, при комнатной температуре в 1 объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl, 530 объемов HBr и около 400 объемов HI. Фтороводород HF и хлороводород HCl получают действием *концентрированной* (безводной!) серной кислоты на *твердые* галогениды:

$$KF + H_2SO_{4(конц)} = HF\uparrow + KHSO_4$$
$$KCl + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + KHSO_4$$

Таблица 11.3

Свойства галогеноводородов

Галогеноводород	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Энергия связи, кДж/моль	Константа диссоциации кислоты
HF	−80	20	562	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
HCl	−115	−85	431	$1 \cdot 10^{7}$
HBr	−89	−67	366	$1 \cdot 10^{9}$
HI	−51	−35	299	$1{,}6 \cdot 10^{11}$

В аналогичной реакции получить HBr и HI не удается, так как они — сильные восстановители и окисляются концентрированной серной кислотой. Их получают гидролизом галогенидов фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом (или с иодом).

$$2P + 3Br_2 + 6H_2O = 6HBr\uparrow + 2H_3PO_3$$

При растворении галогеноводородов в воде происходит диссоциация на ионы и образуются растворы галогеноводородных кислот. В растворах HI, HBr и HCl происходит почти полная их дисоциация, поэтому соответствующие кислоты относятся к сильным. В отличие от них фтороводородная (плавиковая) кислота слабая (сравните константы диссоциации в таблице 11.3). Аномальные свойства плавиковой кислоты объясняются ассоциацией молекул HF вследствие возникновения между ними водородных связей. Это объясняет еще одну особенность плавиковой кислоты — образовывать при определенных условиях *кислые* соли (см. § 9.5).

Отрицательные ионы галогеноводородных кислот могут проявлять только восстановительные свойства, поэтому при взаимодействии этих кислот с металлами окисление последних может происходить только под действием ионов H^+. Кислоты HHal реагируют только с металлами, стоящими в ряду напряжений *левее водорода*.

Все галогениды металлов, за исключением галогенидов серебра и свинца, хорошо растворимы в воде. Малая растворимость галогенидов серебра позволяет использовать обменную реакцию их образования как *качественную* на галогенид-ионы: AgCl — белый осадок, AgBr — желтовато-белый осадок, AgI — ярко-желтый осадок.

$$Ag^+ + Hal^- = AgHal\downarrow$$

Интересно, что по сравнению с другими солями (см. рис. 6.2) растворимость хлорида натрия в воде сравнительно мала. Из-за этого хлорид натрия выпадает в осадок при смешивании насыщенных растворов нитрата натрия и хлорида кальция:

$$2NaNO_{3(\text{насыщ.})} + CaCl_{2(\text{насыщ.})} = 2NaCl_{(т)}\downarrow + Ca(NO_3)_{2(\text{р-р})}$$

Плавиковая кислота взаимодействует с оксидом кремния(IV), в отличие от других галогеноводородных кислот, которые в эту реакцию не вступают.

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Оксид кремния(IV) входит в состав стекла, а *плавиковая кислота разъедает стекло*. Поэтому плавиковую кислоту получают (и хранят) в сосудах из полиэтилена или тефлона.

Необходимо отметить очень важную особенность *галогенидов серебра* — все они неустойчивы на солнечном свету, разлагаясь на серебро и свободный галоген.

$$2AgHal_{(т)} \xrightarrow{h\nu} 2Ag_{(т)} + Hal_2 \qquad (11.8)$$

Именно реакции типа (11.8) привели к созданию *черно-белой фотографии*. Чаще всего в фотографии используют наиболее чувствительный бромид серебра.

В фотоматериалах обычно используется светочувствительная суспензия AgBr в желатине, нанесенная тонким слоем на целлулоидную пленку, бумагу или стекло. При экспозиции в тех местах светочувствительного слоя, где на него попал свет, образуются мельчайшие зародыши кристаллов металлического серебра. Это «скрытое» изображение фотографируемого объекта. При проявлении бромид серебра разлагается, причем скорость разложения тем больше, чем больше концентрация зародышей в данном месте слоя. Получается видимое изображение, которое является обращенным, или *негативным*, поскольку почернение в каждой точке светочувствительного слоя тем больше, чем выше была его освещенность при экспозиции. В ходе *закрепления* (фиксации) из светочувствительного слоя необходимо удалить неразложившийся бромид серебра. Это происходит при взаимодействии AgBr с веществом закрепителя — тиосульфатом натрия (см. § 12.5):

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr \qquad (11.9)$$



Рис. 11.5. Примеры фотографий, полученных с использованием бромида серебра

Далее негатив проецируют на фотобумагу и подвергают действию света — «печатают» фотографию. При этом наиболее освещенными оказываются те места фотобумаги, которые находятся против светлых мест негатива. Поэтому при фотопечати «светлые»–«темные» области меняются на обратную картинку, которая соответствует реальному сфотографированному объекту. Фотография — это «позитивное» изображение (рис. 11.5).

Кислородсодержащие соединения галогенов. Все галогены, *кроме фтора*, образуют соединения, в которых они имеют положительную степень окисления. Важное значение имеют кислородсодержащие кислоты галогенов с общей формулой $HHalO_n$ ($n = 1 - 4$) и соответствующие им соли и ангидриды. Такие соединения наиболее характерны для хлора, для которого известны четыре кислородсодержащие кислоты (табл. 11.4).

Сила кислот в ряду HClO — $HClO_4$ изменяется весьма существенно, причины этого подробно обсуждены в § 9.5.

При сравнении окислительной способности вещества всегда нужно учитывать реальные условия протекания реакции. Например, утверждение, что в ряду кислот HClO — $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$ окислительная активность уменьшается от HClO к $HClO_4$, верно только для обычных условий (комнатная температура, действие света). Здесь решающее значение имеет не окислительная способность хлора в положительной степени окисления, а атомарный кислород, выделяющийся при распаде неустойчивых кислот, устойчивость которых на свету как раз возрастает от HClO к $HClO_4$. Если же сравнивать окислительную способность этих кислот в других усло-

Таблица 11.4

Кислородные кислоты хлора

Кислота	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты ($K_д$)
$HClO$	+1	Хлорноватистая	Гипохлорит	Очень слабая ($2{,}8 \cdot 10^{-8}$)
$HClO_2$	+3	Хлористая	Хлорит	Слабая ($1{,}1 \cdot 10^{-2}$)
$HClO_3$	+5	Хлорноватая	Хлорат	Сильная (~10)
$HClO_4$	+7	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная (10^{10})

виях — в темноте, при более низких температурах, окислительная способность возрастает от $HClO$ к $HClO_4$.

Из солей кислородсодержащих кислот широко известны бертолетова соль (хлорат калия) $KClO_3$ и хлорная («белильная») известь.

Хлорную известь получают действием хлора на гидроксид кальция.

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

Полученную смесь солей называют *хлорной известью*. Формально суммируя состав хлорной извести, получим формулу $CaOCl_2$, а на самом деле это *смешанная* соль — хлорид-гипохлорит кальция.

Хлорная известь — белый порошок с резким запахом; она обладает сильными окислительными свойствами. Под действием влажного воздуха, содержащего углекислый газ, хлорная известь превращается в хлорноватистую кислоту.

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl$$

При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор.

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

§ 11.5. Применение галогенов и их соединений

Фтор используют для получения различных фторпроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами. Например, тефлон проявляет исключительную устойчивость к химическим реагентам. Ранее фтор шел на синтез фреонов (хладоагентов, например CCl_2F_2). Жидкий фтор как один из самых эффективных окис-

лителей используют в ракетных топливах. Большие количества HF используются при получении различных фторидов, применяемых, например, в зубных пастах.

Хлорорганические соединения используются в производстве пластмасс, синтетического волокна, растворителей. Газообразный хлор применяют в производстве соляной кислоты, брома, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов. Большие количества хлора используют для обеззараживания воды и отбеливания тканей, хлорирования органических продуктов. Для отбеливания тканей, дерева, целлюлозы используют также соли NaOCl и $CaOCl_2$. Из хлорорганических соединений изготавливают различные пластмассы, синтетические волокна, растворители. Соляная кислота широко применяется в химической практике. Ежегодное мировое производство соляной кислоты исчисляется миллионами тонн.

Иод в виде простого вещества, а также соединения с другими галогенами применяют в медицине. Бромид и иодид серебра в больших количествах идут на изготовление фотоматериалов (причем иодид используется в цветной фотографии) — см. реакцию (11.8) и последующий текст.

С развитием техники области применения некоторых веществ непрерывно расширяются, часто в самом неожиданном направлении. Так, например, в последние десятилетия иод стал предметом пристального внимания физиков, занимающихся созданием лазеров. В результате создан так называемый *фотодиссоционный иодный лазер*. Еще более мощные, так называемые *химические лазеры*, созданы на основе газовой смеси ($H_2 + F_2$).

Задачи с решениями

Задача 64. С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?

Решение. 1) Можно воспользоваться окислительно-восстановительными свойствами галогенид-ионов: иодид калия — сильный восстановитель и окисляется до иода под действием хлора:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2.$$

Признак реакции — окрашивание раствора в темный цвет из-за освобождения иода. Хлорид натрия с хлором не реагирует.

2) Качественная реакция на галогенид-ионы — выпадение осадков при действии раствора нитрата серебра.

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3,$$

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3.$$

AgCl — белый осадок, AgI — ярко-желтый осадок.

Задача 65. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Возможны ли эти реакции в водном растворе?

Решение. При действии концентрированной серной кислоты на фторид и хлорид калия при нагревании выделяются фтороводород и хлороводород соответственно (лабораторный способ получения этих галогеноводородов).

$$KF + H_2SO_{4(конц)} = HF\uparrow + KHSO_4$$
$$KCl + H_2SO_{4(конц)} = HCl\uparrow + KHSO_4$$

Бромоводород и иодоводород — сильные восстановители и легко окисляются серной кислотой до свободных галогенов, при этом HBr восстанавливает серную кислоту до SO_2, а HI (как более сильный восстановитель) — до H_2S.

$$2KBr + 2H_2SO_{4(конц)} = Br_2 + SO_2\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$8KI + 5H_2SO_{4(конц)} = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

В водном растворе серная кислота — слабый окислитель. Кроме того, все галогеноводородные кислоты сильные (за исключением слабой плавиковой кислоты), и серная кислота не может вытеснять их из солей. В водном растворе возможна единственная обменная реакция:

$$2KF + H_2SO_4 = 2HF + K_2SO_4$$

Эта реакция идет из-за образования малодиссоциирующего вещества — слабой плавиковой кислоты.

Задача 66. Составьте уравнения следующих реакций:

1) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ ...
2) $FeSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow$ ...
3) $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$ ...
4) $KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ ...

Решение. 1) ClO_3^- — сильный окислитель, восстанавливается до Cl^-; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+} ($Fe_2(SO_4)_3$).

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

2) ClO_3^- — окислитель, восстанавливается до Cl^-; Fe^{2+} — восстановитель, окисляется до Fe^{3+} ($Fe(OH)_3$).

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 12KOH + 3H_2O = 6Fe(OH)_3\downarrow + KCl + 6K_2SO_4$$

3) Как и все галогены (кроме фтора), иод в щелочной среде диспропорционирует.

$$6I_2 + 6Ba(OH)_2 = 5BaI_2 + Ba(IO_3)_2 + 6H_2O$$

4) Бромид-ион — сильный восстановитель и окисляется бромат-ионом в кислой среде до брома.

$$5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Это обратная реакция по отношению к реакции диспропорционирования галогенов в щелочной среде.

Задача 67. Через 75 г горячего 10%-го раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли обеих кислот в растворе не станут одинаковыми. Определите, сколько молей каждого соединения в полученном растворе приходится на 1 моль воды.

Решение. При пропускании хлора через раствор муравьиной кислоты происходит следующая реакция:

$$HCOOH + Cl_2 = CO_2 + 2HCl$$

По условию реакция идет не до конца, и в растворе остаются две кислоты — муравьиная и соляная.

Пусть в реакцию вступило x моль HCOOH, тогда образовалось $2x$ моль HCl. Массы кислот в растворе равны:

$$m(HCOOH) = 75 \cdot 0{,}1 - 46x = m(HCl) = 2x \cdot 36{,}5$$

Откуда $x = 0{,}063$. Количества веществ в полученном растворе:

$$\nu(HCOOH) = 7{,}5/46 - 0{,}063 = 0{,}100 \text{ моль}$$

$$\nu(HCl) = 2 \cdot 0{,}063 = 0{,}126 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) = 75 \cdot 0{,}9/18 = 3{,}75 \text{ моль}$$

Находим отношение числа молей.

$$\nu(HCOOH)/\nu(H_2O) = 0{,}1/3{,}75 = 0{,}0267$$

$$\nu(HCl)/\nu(H_2O) = 0{,}126/3{,}75 = 0{,}0336$$

Ответ. В образовавшемся растворе на 1 моль воды приходится 0,0267 моль HCOOH и 0,0336 моль HCl.

Задача 68. К раствору смеси бромида и иодида калия добавляют бромную воду. Масса остатка, полученного при упаривании и прокаливании, на b г меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворяют в воде, и через раствор пропускают хлор. Масса полученного после упаривания и прокаливания вещества на b г меньше массы вещества, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

Решение. Напишем уравнения реакций:

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$
$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

Пусть в исходной смеси $\nu(KI) = x$ моль, $\nu(KBr) = y$ моль. После первой реакции весь KI превратится в KBr. При упаривании и прокаливании вода и иод улетучиваются. Остаток представляет собой KBr в количестве $(x + y)$ моль. Разность масс равна

$$b = m(\text{исх. смеси}) - m(KBr) = (166x + 119y) - 119 \cdot (x + y) = 47x$$

После второй реакции весь KBr превратится в KCl, а вода и бром улетучиваются при упаривании и прокаливании. Полученное вещество представляет собой KCl в количестве $(x + y)$ моль. Разность масс составляет

$$b = m(KBr) - m(KCl) = 119 \cdot (x + y) - 74{,}5 \cdot (x + y) = 44{,}5 \cdot (x + y)$$

По условию разности масс в обоих опытах равны: $47x = 44{,}5 \cdot (x + y)$, откуда $x = 17{,}8y$. Масса исходной смеси: $166 \cdot 17{,}8y + 119y = 3074y$. Массовые доли солей:

$$\omega(KI) = 166 \cdot 17{,}8y/3074y = 0{,}9613, \text{ или } 96{,}13\%$$
$$\omega(KBr) = 100\% - \omega(KI) = 3{,}87\%$$

Ответ. 96,13% KI, 3,87% KBr.

Задача 69. После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (н. у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-й соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

Решение. При нагревании перманганат калия разлагается.

$$\overset{0{,}06}{2KMnO_4} \overset{t}{=} \overset{0{,}03}{K_2MnO_4} + \overset{0{,}03}{MnO_2} + \overset{0{,}03}{O_2}\uparrow$$

Масса смеси уменьшается за счет выделившегося кислорода:

$$\nu(O_2) = m/M = (22{,}12 - 21{,}16)/32 = 0{,}03 \text{ моль}$$

В результате реакции также образовались 0,03 моль K_2MnO_4, 0,03 моль MnO_2 и израсходовано 0,06 моль $KMnO_4$. *Перманганат калия разложился не весь.* После реакции он остался в смеси в количестве $\nu(KMnO_4) = 22{,}12/158 - 0{,}06 = 0{,}08$ моль.

Все три вещества $KMnO_4$, K_2MnO_4, MnO_2, находящиеся в конечной смеси, — сильные окислители, и при нагревании они окисляют соляную кислоту до хлора

$$\overset{0,08}{2KMnO_4} + \overset{0,64}{16HCl} = \overset{0,2}{5Cl_2}\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

$$\overset{0,03}{K_2MnO_4} + \overset{0,24}{8HCl} = \overset{0,06}{2Cl_2}\uparrow + 2KCl + MnCl_2 + 4H_2O$$

$$\overset{0,03}{MnO_2} + \overset{0,12}{4HCl} = \overset{0,03}{Cl_2}\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$$

Общее количество хлора, который выделился в этих трех реакциях, $\nu(Cl_2) = (0{,}08 \cdot 5/2) + (0{,}03 \cdot 2) + 0{,}03 = 0{,}29$ моль, объем хлора $V(Cl_2) = 0{,}29 \cdot 22{,}4 = 6{,}50$ л.

Количество израсходованного хлороводорода:

$$\nu(HCl) = (0{,}08 \cdot 16/2) + (0{,}03 \cdot 8) + (0{,}03 \cdot 4) = 1{,}00 \text{ моль}$$

$$m(HCl) = \nu \cdot M = 1{,}00 \cdot 36{,}5 = 36{,}5 \text{ г}$$

$$m(\text{р-ра HCl}) = m(HCl)/\omega(HCl) = 36{,}5/0{,}365 = 100{,}0 \text{ г}$$

$$V(\text{р-ра HCl}) = m/\rho = 100{,}0/1{,}18 = 84{,}7 \text{ мл}$$

Ответ. $V(Cl_2) = 6{,}50$ л, V(р-ра HCl) = 84,7 мл.

Задача 70. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Решение. Общая формула неизвестной соли $NaClO_x$, где $x = 1 \div 4$. Уравнение окисления иодида калия в общем виде:

$$\overset{0,012/x}{NaClO_x} + 2xKI + xH_2SO_4 = NaCl + \overset{0,012}{xI_2} + xK_2SO_4 + xH_2O$$

$\nu(I_2) = m/M = 3{,}05/254 = 0{,}012$ моль, $\nu(NaClO_x) = 0{,}012/x$ моль. В то же время $\nu(NaClO_x) = m/M = 0{,}543/(23 + 35{,}5 + 16x)$ моль. Из уравнения

$$0{,}012 / x = 0{,}543 / (23 + 35{,}5 + 16x)$$

находим $x = 2$. Искомая соль — хлорит натрия $NaClO_2$.

Все кислородсодержащие соли хлора при сильном нагревании разлагаются на хлорид и кислород:

$$NaClO_2 \overset{t}{=} NaCl + O_2$$

Из 1 моль $NaClO_2$ (90,5 г) образуется 1 моль NaCl (58,5 г). Потеря массы составляет 32 г, или

$$32 / 90{,}5 \cdot 100\% = 35{,}4\%$$

Ответ. $NaClO_2$. Потеря массы 35,4%.

Задачи для самостоятельного решения

415. Предложите пять разных способов получения хлора.

416. Почему в соединениях галогены проявляют, как правило, нечетные степени окисления? Почему фтор резко отличается по свойствам от других галогенов?

417. При растворении хлора и брома в воде получают «хлорную воду» и «бромную воду». А почему нельзя приготовить фторную воду?

418. Как можно получить бромоводород? Укажите два способа.

419. При пропускании газа через «бромную воду» последняя обесцветилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.

420. При пропускании газа через «бромную воду» интенсивность окраски раствора усилилась. Какой это был газ? Составьте уравнение реакции.

421. Как отличить раствор соляной кислоты от раствора плавиковой кислоты? Предложите два способа.

422. С помощью каких реакций раствор бромида лития можно отличить от раствора фторида калия?

423. Приведите пример реакции между простым и сложным веществом при условии, что в состав молекул входят только галогены и водород.

424. Простое газообразное вещество А желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом В, плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество С, окрашивающее пламя горелки в фиолетовый цвет. При действии на твердое вещество С концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Определите вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

425. Какими опытами можно проверить, содержит ли азот примеси: а) хлора, б) хлороводорода? Напишите соответствующие уравнения реакций.

426. Как доказать присутствие иодоводородной кислоты в растворе хлорида натрия? Напишите уравнения необходимых реакций.

427. Через раствор иодида калия продолжительное время пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако посинения не обнаружили. Как это можно объяснить?

428. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: ацетилен, пропен, гидроксид натрия, хлор? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

429. Назовите вещества А, В и С, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + H_2 \rightarrow B$

$A + H_2O \rightleftarrows B + C$

$A + H_2O + SO_2 \rightarrow B + \ldots$

$C \xrightarrow{\text{свет}} B + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

430. Газ А под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество В, которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества С и раствора исходного вещества А. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

431. При пропускании хлора через раствор сильной кислоты А выделяется простое вещество В и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора В превращается в кислоту С и раствор обесцвечивается. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

432. После растворения хлора в воде из раствора выделилось 11,2 л (н. у.) кислорода. Найдите массу гидроксида кальция для нейтрализации оставшегося раствора.

433. Некоторое количество хлора растворили в 150 мл воды, по окончании реакции из раствора выделилось 1,12 л кислорода (н. у.). Чему равна массовая доля вещества в оставшемся растворе?

434. Какой объем хлора (н. у.) можно получить из 1 $м^3$ раствора (плотность 1,23 $г/см^3$), содержащего 20,7% хлорида натрия и 4,3% хлорида магния? Предложите способ получения хлора.

435. Как изменяются в рядах $HClO$ — $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$ и $HClO$ — $HBrO$ — HIO следующие свойства:

а) кислотные свойства,

б) окислительные свойства?

436. Приведите примеры реакций, при которых происходит полное восстановление свободного брома:

а) в кислом водном растворе;

б) в щелочном водном растворе;

в) в газовой фазе.

437. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке:

$$MnO_2 \xrightarrow[t]{HCl} A \xrightarrow[0\,^\circ C]{Ca(OH)_2} B \xrightarrow{HCl} A \xrightarrow{KI} C \xrightarrow[t]{KOH} D \xrightarrow{AgNO_3} E$$

438. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) хлор и гидроксид калия;

2) хлор и муравьиная кислота;

3) фторид калия и азотная кислота;

4) хлорат калия и фосфор;

5) иодид натрия и хлор.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия, при которых они протекают.

439. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?
1) $BaCl_2 + KOH$.
2) $CaBr_2 + HBr$.
3) $KCl + P_2O_5$.
Напишите полные уравнения этих реакций.

440. При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода; б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, сколько процентов бертолетовой соли разложилось по реакциям а) и б), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 г хлорида калия.

441. К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-го раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (н. у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

442. Через трубку с порошкообразной смесью хлорида и иодида натрия массой 3 г пропустили 1,3 л хлора при температуре 42 °С и давлении 101,3 кПа. Полученное в трубке вещество прокалили при 300 °С, при этом осталось 2 г вещества. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

443. Смесь иодида магния и иодида цинка обработали избытком бромной воды, полученный раствор выпарили и прокалили. Масса сухого остатка в 1,445 раза меньше массы исходной смеси. Во сколько раз масса осадка, полученного после обработки такой же смеси избытком раствора карбоната натрия, меньше массы исходной смеси?

444. Для окисления 2,17 г сульфита щелочноземельного металла добавили хлорную воду, содержащую 1,42 г хлора. К полученной смеси добавили избыток бромида калия, при этом выделилось 1,6 г брома. Определите состав осадка, содержащегося в смеси, и рассчитайте его массу.

445. К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят литий, хлор и кислород, добавили раствор иодида натрия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода 4,57 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

Глава 12

ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

§ 12.1. Общая характеристика

В главную подгруппу VI группы Периодической системы входят кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний; все эти элементы, кроме кислорода, иногда называют халькогенами. Они имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя ns^2np^4, что обуславливает проявление ими прежде всего окислительных свойств, причем от кислорода к полонию окислительная способность заметно уменьшается.

Из простых веществ наибольшей окислительной способностью в этой подгруппе обладают кислород и сера — типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл.

Для элементов подгруппы кислорода характерна степень окисления −2. Все элементы этой подгруппы, за исключением кислорода, благодаря наличию у них свободной *d*-орбитали (на внешней оболочке) образуют также соединения со степенью окисления +4 и +6.

Далее рассмотрим кислород, серу и их соединения.

Кислород во всех соединениях имеет степень окисления −2; исключения — соединения с фтором, где степень окисления кислорода +2, и пероксиды — степень окисления −1.

Для кислорода известно три стабильных изотопа: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O (распространенность в природе, %: 99,76; 0,048 и 0,192 соответственно). В свободном состоянии кислород существует в двух *аллотропных* модификациях:

- *кислород* O_2 (газ без цвета и запаха);
- *озон* O_3 (газ с характерным запахом).

У серы четыре стабильных изотопа: ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S и ^{36}S (распространенность, %: 95,02; 0,75; 4,21 и 0,02 соответственно). При обычных условиях сера — *твердое вещество желтого цвета*, существующее в трех аллотропных модификациях: структуры *ромбической* и *моноклинной* серы построены из циклических молекул S_8, но упакованы эти молекулы по-разному; сера *пластическая* — аморфное неустой-

чивое вещество. Самая устойчивая модификация — сера ромбическая, в которую со временем самопроизвольно переходят другие модификации.

Распространенность в природе. На долю кислорода приходится почти половина всей массы земной коры, а также около 90% массы мирового океана. Вместе с азотом и малым количеством других газов кислород O_2 образует воздушную атмосферу Земли (O_2 21% по объему, N_2 78%, другие газы 1%). Сера встречается в природе в виде залежей самородной серы. Кроме того, она входит в состав сульфидных руд: железный (серный) колчедан или пирит (FeS_2), цинковая обманка (ZnS) и галенит (PbS), а также сульфатных руд: гипс ($CaSO_4$) и барит ($BaSO_4$). Соединения серы содержатся в природном газе (в виде примесей сероводорода) и в нефти (сульфиды). Всего в земной коре на долю серы приходится около 0,03%; морская вода содержит ~0,1% серы в виде сульфат-ионов.

§ 12.2. Химические свойства кислорода

Кислород — второй по электроотрицательности элемент после фтора, поэтому в виде простого вещества он проявляет сильные окислительные свойства. С большинством металлов он реагирует уже при комнатной температуре, образуя основные оксиды (см. § 9.3). С неметаллами (за исключением гелия, неона, аргона) кислород реагирует, как правило, при нагревании. Так, с фосфором он реагирует при температуре 60 °С, образуя P_2O_5 (§ 9.3), с серой — при температуре около 250 °С.

$$S + O_2 = SO_2 \qquad (12.1)$$

С графитом кислород реагирует при 700 °С.

$$C + O_2 = CO_2 \qquad (12.2)$$

Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200 °С или в электрическом разряде; эта реакция эндотермическая и обратимая.

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 128.6\ кДж \qquad (12.3)$$

Кислород реагирует и со многими сложными соединениями, например с оксидом азота(II) он взаимодействует уже при комнатной температуре.

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad (12.4)$$

Сероводород реагирует с кислородом при нагревании, в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом образуется сера:

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O \qquad (12.5)$$

или оксид серы(IV):

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \qquad (12.6)$$

Во всех этих реакциях кислород — *окислитель*. Как правило, реакции окисления с участием кислорода сопровождаются выделением тепла и света; такие процессы называют *горением*.

Озон O_3 — *еще более сильный окислитель*, чем кислород O_2. Он образуется в атмосфере при грозовых разрядах (этим объясняется специфический запах свежести после грозы). Обычно озон получается из кислорода воздуха в озонаторах в условиях газового разряда между двумя проводниками, на которые подается высокое напряжение; реакция образования озона эндотермическая, обратимая; выход озона около 5%.

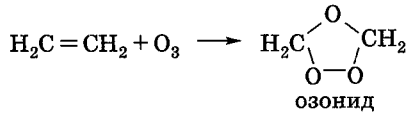
$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3 - 284 \text{ кДж}$$

При взаимодействии озона с раствором иодида калия выделяется иод, тогда как *с кислородом реакция не идет*.

$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

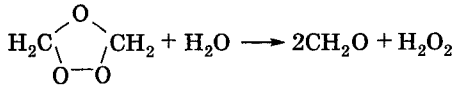
Эта реакция часто используется как *качественная* для обнаружения ионов I^- или озона, причем в раствор добавляют крахмал, который дает характерный синий комплекс с иодом. Озон не окисляет ионы Cl^- и Br^-.

При пропускании газообразного озона через раствор алкена в тетрахлорметане при температуре ниже 20 °С образуется *озонид*.



озонид этилена (12.7)

Озониды неустойчивы. Они подвергаются гидролизу с образованием альдегидов или кетонов:



(12.8)

Метаналь (формальдегид) частично реагирует с пероксидом водорода, образуя метановую (муравьиную) кислоту.

$$HCHO + H_2O_2 \rightarrow \underset{\text{муравьиная кислота}}{HCOOH} + H_2O.$$

Получение и применение кислорода. В промышленности кислород получают двумя методами:

1) фракционной перегонкой сжиженного воздуха (азот, у которого более низкая температура кипения по сравнению с кислородом, испаряется, светло-синяя жидкость в остатке — сжиженный кислород);
2) электролизом воды.

Ежегодно в мире получают более 80 млн т кислорода.

В лабораторных условиях кислород получают разложением солей, оксидов и пероксидов.

$$2KMnO_4 \overset{t}{=} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$4K_2Cr_2O_7 \overset{t}{=} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 \qquad (12.9)$$
$$2KNO_3 \overset{t}{=} 2KNO_2 + O_2$$
$$2Pb_3O_4 \overset{t}{=} 6PbO + O_2$$
$$2HgO \overset{t}{=} 2Hg + O_2$$
$$2BaO_2 \overset{t}{=} 2BaO + O_2 \qquad (12.10)$$
$$2H_2O_2 \overset{t}{=} 2H_2O + O_2$$

Особенно легко разлагается с выделением кислорода *пероксид водорода* H_2O_2, в котором между атомами кислорода не двойная, а одинарная связь –O–O– (см. рис. 10.1).

Пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях для регенерации кислорода путем утилизации выдыхаемого CO_2:

$$2K_2O_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + O_2 \qquad (12.11)$$

Кислород и его соединения (в первую очередь H_2O, CO_2) имеют жизненно важное значение. Без кислорода жизнь невозможна. Роль кислорода и его соединений в процессах обмена веществ и дыхания трудно переоценить. В промышленности кислород расходуется при выплавке стали из чугуна (см. § 17.4), а также при сжигания горючих и топливных материалов (метан, нефть, уголь и другие). В химической промышленности его широко применяют при получении разных соединений. В космической технике кислород — компонент ракетного топлива. В медицине при нарушении дыхательной функции используют увлажненную смесь кислорода с воздухом, которую подают в кислородную палатку, маску, барокамеру; вы, наверное, слышали также о кислородной подушке, «кислородном коктейле».

§ 12.3. Химические свойства серы

При комнатной температуре сера реагирует с фтором, хлором и концентрированными кислотами-окислителями (HNO_3, H_2SO_4).

$$S + 3F_2 = SF_6$$
$$S + Cl_2 = SCl_2$$
$$S + 6HNO_{3(конц)} = H_2SO_4\uparrow + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_{4(конц)} = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

На воздухе сера горит, образуя SO_2 (см. уравнение (12.1)[1]).

Во всех указанных реакциях сера — *восстановитель*.

При нагревании сера реагирует с углеродом и кремнием (см. § 14.2), фосфором, водородом и многими металлами, проявляя *окислительные* свойства.

$$2P + 3S = P_2S_3 \qquad (12.12)$$

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 20{,}6\ кДж \qquad (12.13)$$

$$Fe + S = FeS \qquad (12.14)$$

Реакция серы с ртутью происходит уже при комнатной температуре.

$$Hg + S = HgS$$

Эта реакция может быть использована в лабораториях для демеркуризации (удаления разлитой ртути). Пары ртути очень токсичны. Поэтому, если вы разбили ртутный градусник, ни в коем случае не собирайте ртуть самостоятельно. Следут вызвать специальную службу!

При нагревании сера растворяется в щелочах (реакция *самоокисления–самовосстановления*).

$$3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_2O$$

Получение и применение. Сера встречается в природе в свободном виде (*самородная сера*). Другие источники серы — сопутствующие продукты нефтепереработки и природный газ. Сера имеет многочисленные применения, из них самые важные:

1) получение SO_2, H_2SO_4, H_2S и CS_2;
2) вулканизация резины;
3) производство пороха;
4) производство инсектицидов и фунгицидов.

§ 12.4. Сероводород. Сульфиды и полисульфиды

Сероводород — бесцветный и очень токсичный газ с неприятным запахом тухлых яиц.

При нагревании серы в токе водорода происходит обратимая реакция (12.13) с очень малым выходом сероводорода. Обычно в лаборатории сероводород получают действием разбавленных кислот на сульфиды.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

[1] Следует обратить внимание на то, что при сгорании серы в условиях даже большого избытка кислорода *оксид серы*(VI) *не образуется*. Для этого требуются особые условия — катализатор и высокое давление.

Другой способ получения сероводорода заключается в добавлении холодной воды к сульфиду алюминия.

$$Al_2S_{3(т)} + 6H_2O_{(ж)} = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow \qquad (12.15)$$

Сероводород, полученный этим способом, чище, чем в реакции с кислотой.

Сероводород — ковалентное соединение. Геометрия его молекулы похожа на воду (см. табл. 3.5). Однако, *в отличие от воды, между молекулами сероводорода не образуется водородных связей.* Дело в том, что атом серы менее электроотрицателен, чем атом кислорода, и большего размера. Поэтому на сере в сероводороде плотность заряда меньше, чем на кислороде в молекуле воды. Из-за отсутствия водородных связей у сероводорода более низкая температура кипения, чем у воды (см. рис. 3.12). По этой же причине сероводород плохо растворим в воде: в 1 объеме воды растворяется только 3 объема сероводорода.

Сероводород — типичный *восстановитель*. В кислороде он горит (см. уравнения (12.5) и (12.6)), легко окисляется галогенами.

$$H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr$$

Водный раствор сероводорода — *очень слабая кислота*, которая диссоциирует ступенчато.

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \ (K_1 = 6 \cdot 10^{-8})$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \ (K_2 = 1 \cdot 10^{-14})$$

Как и газообразный сероводород, сероводородная кислота — типичный *восстановитель* и окисляется сильными окислителями, например хлором:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

и более слабыми окислителями, например сернистой кислотой H_2SO_3 и диоксидом серы SO_2,

$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S\downarrow + 3H_2O$$

и даже ионами трехвалентного железа

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$$

Сульфиды. Сероводородная кислота может реагировать с основаниями, основными оксидами или солями, образуя два ряда солей: средние — *сульфиды*, кислые — *гидросульфиды*. Большинство сульфидов (за исключением сульфидов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов) плохо растворяется в воде (см. таблицу растворимости). Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+}, образуется *черный осадок* сульфида свинца.

$$Pb^{2+} + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+$$

Эту реакцию используют для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

Заканчивая § 10.4, мы обещали рассказать, как с помощью пероксида водорода реставрируют картины, написанные свинцовыми красками. В состав масляных красок входят так называемые *свинцовые белила*; этот *белый пигмент*[1)] представляет собой гидроксикарбонат свинца(II) $[Pb(OH)]_2CO_3$. Эта основная соль реагирует с сероводородом, часто содержащимся в загрязненной атмосфере, образуя сульфид свинца(II) *черного* цвета.

$$[Pb(OH)]_2CO_3 + 2H_2S = 2PbS + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

При обработке поверхности картины пероксидом водорода сульфид свинца(II) окисляется до сульфата свинца(II) белого цвета (см. реакцию (10.5)). Так можно реставрировать потемневшие картины, написанные масляными красками.

Давайте обсудим, почему возможна реакция образования сульфида из свинцовых белил, если сероводородная кислота слабее угольной; сравните константы диссоциации H_2S и H_2CO_3. Мы ведь до сих пор считали, что только сильная кислота вытесняет слабую из ее солей, однако в этом случае, по-видимому, влияют факторы, которые оказались более существенными. Для *гетерогенных* реакций важное значение имеют растворимости; растворимость PbS меньше растворимости $[Pb(OH)]_2CO_3$ в миллионы раз, поэтому равновесие обсуждаемой реакции и смещено вправо.

PbS — рекордсмен по «нерастворимости». Кроме того, многие сульфиды как соли очень слабой кислоты подвергаются гидролизу; см. реакцию (12.15).

Произведения растворимости сульфидов и некоторых других солей, выпадающих в осадок в реакциях обмена, приведены в таблице 12.1.

Таблица 12.1

Произведения растворимости некоторых солей[a]

Соль	ПР	Соль	ПР
FeS	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$	AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$
ZnS	$7{,}9 \cdot 10^{-24}$	AgI	$2{,}3 \cdot 10^{-16}$
FeS_2	$5{,}4 \cdot 10^{-27}$	$CaCO_3$	$4{,}4 \cdot 10^{-9}$
AgCl	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$BaSO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$
PbS	$8{,}7 \cdot 10^{-29}$		

[a] Данные взяты из кн. Лидин Р. А. Справочник по общей и неорганической химии. — М.: Просвещение, 1997.

[1)] Пигменты (от лат. pigmentum — краска) — высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в воде.

Полисульфиды. Сера может образовывать *полисульфиды*; лучше других изучены дисульфиды щелочных металлов и аммония, легко образующиеся при нагревании растворов сульфидов с серой.

$$K_2S + S = K_2S_2$$

Хорошо известный *минерал пирит* FeS_2 — представитель дисульфидов. В природе минерал пирит встречается в виде рудных залежей *железного колчедана*. Дисульфид железа(II) образует золотисто-желтые кристаллы. В лаборатории FeS_2 обычно получают прокаливанием $FeCl_3$ в токе сероводорода.

$$2FeCl_3 + 2H_2S = FeS_2 + FeCl_2 + 4HCl\uparrow$$

Как в сульфидах, так и в дисульфидах сера имеет *валентность* II, *степени окисления* в этих соединениях различны: в сульфидах степень окисления серы −2, в дисульфидах −1.

§ 12.5. Оксид серы(IV). Сернистая кислота. Тиосульфат

Оксид серы(IV) SO_2 — бесцветный газ с резким запахом, образуется при сгорании серы на воздухе (уравнение (12.1)), но может быть также получен при горении H_2S (уравнение (12.6)) или при взаимодействии меди, а также других металлов с *концентрированной* серной кислотой.

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (12.16)$$

Оксид серы(IV) получают также при обжиге сульфидных минералов, например сульфида цинка или дисульфида железа.

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow \qquad (12.17)$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow \qquad (12.18)$$

Оксид серы(IV) — *ангидрид сернистой кислоты* H_2SO_3. При растворении SO_2 в воде (при 20 °С 40 объемов SO_2 в 1 объеме воды) происходит обратимая реакция с водой и образуется слабая *сернистая* кислота:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

Сернистая кислота малоустойчивая, легко разлагается на SO_2 и H_2O. В водном растворе сернистой кислоты существуют следующие равновесия:

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HSO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} 2H^+ + SO_3^{2-}$$

Константа диссоциации H_2SO_3 по первой ступени $K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$, по второй $K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$. Кислота дает два ряда солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

Химические реакции, характерные для SO_2, сернистой кислоты и ее солей, можно разделить на четыре группы.

1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления, например:

$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O$$

2. Реакции с повышением степени окисления серы от +4 до +6, например:

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$$

(См. также реакции окисления Na_2SO_3 перманганатом калия в разных средах и реакцию (12.19).)

3. Реакции с понижением степени окисления серы, например уже отмеченное выше взаимодействие SO_2 с H_2S.

4. Реакции самоокисления–самовосстановления серы возможны и при ее взаимодействии с сульфитами. Так, при кипячении раствора Na_2SO_3 с мелкоизмельченной серой образуется *тиосульфат* (иногда его называют *гипосульфитом*) натрия:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Тиосульфат-ион — соль тиосерной кислоты. Тиосульфат натрия содержит два атома серы в разных степенях окисления (см. § 8.3) и проявляет восстановительные свойства (см. реакцию (8.7)). Тиосульфат натрия применяют в фотографии как закрепитель, в текстильной промышленности — для удаления остатков хлора после отбеливания тканей.

Итак, SO_2, *сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.*

§ 12.6. Оксид серы(VI). Серная кислота

Оксид серы(VI) SO_3 — *ангидрид серной кислоты*; при комнатной температуре это бесцветная жидкость, затвердевающая уже при ~17 °С ($t_{пл}$ = 16,8 °С; $t_{кип}$ = 45 °С).

Оксид серы(VI) получают окислением SO_2 *только в присутствии катализатора* (Pt или V_2O_5) и при *высоком давлении.*

$$2SO_2 + O_2 \overset{t,\ p,\ кат.}{\rightleftharpoons} 2SO_3 + Q \qquad (12.19)$$

Необходимость использования катализатора в этой обратимой реакции обусловлена тем, что сместить равновесие вправо, в сторону SO_3, можно только при понижении температуры (это *экзо*термическая реакция), однако при низких температурах сильно уменьшается скорость реакции. Поэтому, как и в случае синтеза аммиака (рекомендуем по этому вопросу вернуться к § 5.4), здесь также при-

ходится искать компромиссное решение. Для оптимального сдвига равновесия (12.19) вправо требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости реакции — высокая температура. На практике процесс проводят при температуре 400–450 °С.

Оксид серы(VI) энергично соединяется с водой, образуя *серную кислоту* (маслянистая жидкость с $t_{пл} = 10$ °С) (в производстве серной кислоты для поглощения SO_3 используют концентрированную H_2SO_4).

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad (12.20)$$

SO_3 хорошо растворяется в 100%-й серной кислоте. Раствор SO_3 в 100%-й серной кислоте называют *олеумом*.

Серная кислота — сильная двухосно́вная кислота. В воде она диссоциирует ступенчато, образуя *гидросульфат-* и *сульфат*-ионы.

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \qquad K_1 = 1 \cdot 10^3$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

Серная кислота принимает участие во всех реакциях, характерных для кислот (см. § 9.5).

Разбавленная серная кислота окисляет *только металлы, стоящие* в ряду напряжений *до водорода*, за счет ионов H^+, например:

$$Zn + H_2SO_{4(разб)} = ZnSO_4 + H_2$$

В реакциях с основаниями, щелочами и оксидами (см. гл. 9) серная кислота образует сульфаты или гидросульфаты.

Сульфат бария $BaSO_4$ не растворяется в воде. Образование белого осадка $BaSO_4$ используют как *качественную* реакцию на сульфат-ион.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

При прокаливании твердые сульфаты ведут себя по-разному. Так, сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты металлов средней активности разлагаются на оксиды.

$$ZnSO_4 = ZnO + SO_3\uparrow$$

При разложении сульфата железа(II) происходит внутримолекулярное окисление–восстановление.

$$4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Сульфаты тяжелых металлов разлагаются до металла.

$$Ag_2SO_4 = 2Ag\downarrow + SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$HgSO_4 = Hg + SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты с различными металлами, как правило, происходит восстановление сульфат-иона SO_4^{2-}, где степень окисления серы (+6), до SO_2:

$$Zn + 2H_2SO_{4(конц)} = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Концентрированная серная кислота окисляет медь (реакция (12.16)), серебро, углерод (реакция (14.3)), фосфор.

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (12.21)$$

$$2P + 5H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (12.22)$$

При обычных условиях (без нагревания) *концентрированная* серная кислота (как и концентрированная азотная) *не взаимодействует* с алюминием, хромом и железом, которые она пассивирует, однако при сильном нагревании концентрированная серная кислота взаимодействует и с этими металлами (см. § 16.2, 17.2, 17.4).

Концентрированная серная кислота очень бурно реагирует с водой с выделением большого количества теплоты. *По этой причине* при разбавлении серной кислоты следует всегда *наливать кислоту в воду, а не наоборот*. Концентрированная кислота *гигроскопична*, т. е. она способна поглощать влагу из воздуха. Поэтому концентрированную серную кислоту используют для осушения газов, не реагирующих с ней: газ пропускают через серную кислоту. Сродство серной кислоты к воде настолько велико, что она может служить *дегидратирующим агентом*; под действием концентрированной серной кислоты вещества, состоящие из углеводов, обугливаются, например кусочек сахара.

$$C_{12}H_{22}O_{11(т)} \xrightarrow[-11H_2O]{H_2SO_4\,(конц.)} 12C_{(т)}$$

Бумага также обугливается, если на нее попадает концентрированная серная кислота, что обусловлено действием кислоты на волокна целлюлозы; этанол при нагревании с серной кислотой превращается в этилен или в простой эфир (см. § 24.1).

$$C_2H_5OH_{(ж)} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\,(конц.)} CH_2{=}CH_2$$

$$2C_2H_5OH_{(ж)} \xrightarrow{H_2SO_4\,(конц.)} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

Ежегодно в мире получают более 200 млн т серной кислоты. В промышленности ее получают так называемым *контактным* методом. Технология включает три стадии: 1) получение SO_2 сжиганием серы или обжигом сульфидных руд (см. реакции (12.17), (12.18)); 2) каталитическое окисление SO_2 до SO_3 (см. уравнение (12.19)); 3) поглощение SO_3 96%-й серной кислотой (уравнение (12.20)); при этом образуется 100%-я кислота[1)]. Поглощение оксида серы(VI)

[1)] Необходимо отметить, что получить 100%-ю серную кислоту упариванием ее водного раствора невозможно, таким путем можно получить серную кислоту с концентрацией не более 98,8% H_2SO_4. Эта концентрированная серная кислота кипит при 338 °С, и при испарении состав раствора не изменяется. Такие смеси (растворы) называют *азеотропами*.

«просто» водой на практике сильно затруднено, так как SO_3 начинает жадно поглощать воду, образуя мелкую воздушно-капельную взвесь («туман»), которая препятствует дальнейшему поглощению. При необходимости можно растворять оксид серы(VI) в 100%-й серной кислоте и получать таким образом *олеум* (до 65%-й концентрации SO_3 в H_2SO_4).

Около трети всей серной кислоты используют для производства удобрений. Еще треть потребляет химическая промышленность при производстве синтетических моющих средств, пластмасс, фтороводорода и других реактивов. Серную кислоту применяют также в производстве тканей и лекарственных препаратов.

Задачи с решениями

Задача 71. Какой объем (при н. у.) занимает кислород, выделившийся из 1 моль каждого из веществ: $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3, HgO?

Решение. Напишем уравнения реакций разложения данных веществ:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

$$2HgO = 2Hg + O_2\uparrow$$

Согласно этим уравнениям, 1 моль $KClO_3$ дает 1,5 моль O_2, 1 моль остальных трех веществ — по 0,5 моль O_2.

Задача 72. Докажите, что оксид серы(IV) — вещество с двойственной окислительно-восстановительной функцией.

Решение. Сера в SO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и может как повышать свою степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

Восстановительные свойства SO_2 проявляются в реакциях с сильными окислителями, например с перманганатом калия.

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4$$

Окислительные свойства SO_2 проявляет, например, в реакции с сероводородом.

$$SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2H_2O$$

Задача 73. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям:

$$SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$$

Решение. При пропускании SO_2 через избыток раствора гидроксида натрия образуется сульфит натрия.

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

При пропускании избытка SO_2 через раствор сульфита натрия образуется гидросульфит натрия.

$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2NaHSO_3$$

Гидросульфит натрия при нагревании разлагается.

$$2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Серная кислота вытесняет сернистую кислоту из сульфитов.

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Задача 74. Какую массу оксида серы(VI) надо растворить в 100 г 91%-го раствора серной кислоты, чтобы получить 30%-й олеум?

Решение. Олеум — это раствор SO_3 в 100%-й H_2SO_4. Процесс получения олеума разобьем на две стадии. Сначала найдем, сколько надо добавить SO_3, чтобы 91%-я серная кислота превратилась в 100%-ю.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

В исходной серной кислоте содержалось $100 \cdot 0{,}09 = 9$ г H_2O, что составляет $9/18 = 0{,}5$ моль. Для реакции с таким количеством воды необходимо 0,5 моль SO_3 (массой $0{,}5 \cdot 80 = 40$ г); при этом образуется 0,5 моль H_2SO_4 (массой $0{,}5 \cdot 98 = 49$ г). Общая масса 100%-й серной кислоты после добавления 40 г SO_3 равна $91 + 49 = 140$ г.

Для получения 30%-го раствора SO_3 в серной кислоте к 140 г H_2SO_4 надо добавить x г SO_3, тогда масса олеума $140 + x$, а массовая доля SO_3 составит

$$\omega(SO_3) = x / (140 + x) = 0{,}3$$

Откуда $x = 60$ г. Общая масса добавленного SO_3 $40 + 60 = 100$ г.

Ответ. 100 г SO_3.

Задача 75. При синтезе оксида серы(VI) из оксида серы(IV) и кислорода в замкнутом сосуде давление реакционной смеси упало на 20,0% (при постоянной температуре). Определите состав образовавшейся газовой смеси (% по объему), если в исходной смеси содержалось 50% оксида серы(IV) по объему.

Решение. По условию в исходной смеси количества SO_2 и O_2 равны. $\nu(SO_2) = \nu(O_2) = x$, общее число молей $\nu_1 = 2x$.

Реакция образования SO_3 из SO_2 и O_2 обратимая.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Пусть в реакцию вступило y моль O_2, тогда израсходовано $2y$ моль SO_2 и образовалось $2y$ моль SO_3. В полученной смеси содержатся: $\nu(SO_2) = x - 2y$, $\nu(O_2) = x - y$, $\nu(SO_3) = 2y$. Общее число молей всех веществ

$$\nu_2 = (x - 2y) + (x - y) + 2y = 2x - y.$$

Реакция проводится в замкнутом сосуде, поэтому давление в сосуде при постоянной температуре прямо пропорционально общему количеству газов:

$$p_2/p_1 = 0{,}8 \text{ (по условию)} = \nu_2/\nu_1 = (2x - y) / 2x$$

Откуда $y = 0{,}4x$. Объемные доли газов в конечной смеси равны их мольным долям:

$$\omega(SO_2) = \frac{\nu(SO_2)}{\nu_2} \cdot 100\% = \frac{0{,}2x}{1{,}6x} \cdot 100\% = 12{,}5\%$$

$$\omega(O_2) = \frac{\nu(O_2)}{\nu_2} \cdot 100\% = \frac{0{,}6x}{1{,}6x} \cdot 100\% = 37{,}5\%$$

$$\omega(SO_3) = \frac{\nu(SO_3)}{\nu_2} \cdot 100\% = \frac{0{,}8x}{1{,}6x} \cdot 100\% = 50{,}0\%$$

Ответ. 12,5% SO_2, 37,5% O_2, 50,0% SO_3.

Задача 76. Продукты полного взаимодействия 1,17 г калия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, образовавшийся прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в этом растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

Решение. Найдем количества реагирующих веществ:

$$\nu(K) = 1{,}17/39 = 0{,}03$$

$$\nu(S) = 0{,}80/32 = 0{,}025$$

Для образования сульфида калия по уравнению

$$2K + S = K_2S$$

необходимо $0{,}03/2 = 0{,}015$ моль серы. Оставшаяся сера в количестве $0{,}025 - 0{,}015 = 0{,}01$ моль реагирует с K_2S с образованием дисульфида K_2S_2.

$$K_2S + S = K_2S_2.$$

$\nu(K_2S) = 0{,}015 - 0{,}01 = 0{,}005$, $\nu(K_2S_2) = 0{,}01$. Рассчитаем молярные концентрации при разбавлении раствора до объема 50 мл (0,05 л): $C(K_2S) = 0{,}005/0{,}05 = 0{,}1$ моль/л, $C(K_2S_2) = 0{,}01/0{,}05 = 0{,}2$ моль/л.

При добавлении к данному раствору брома происходят следующие реакции:

$K_2S + Br_2 = S + 2KBr$

$K_2S_2 + Br_2 = 2S + 2KBr$

$\nu_1(Br_2) = \nu(K_2S) = 0{,}005$; $\nu_2(Br_2) = \nu(K_2S_2) = 0{,}01$;

$\nu_{общ}(Br_2) = 0{,}005 + 0{,}01 = 0{,}015$; $m(Br_2) = 0{,}015 \cdot 160 = 2{,}4$ г.

Ответ. 0,1 М K_2S, 0,2 М K_2S_2; 2,4 г Br_2.

Задачи для самостоятельного решения

446. Напишите восемь реакций, в результате которых получается кислород.

447. Для качественного обнаружения озона газ пропускают через водный раствор иодида калия. Закончите это уравнение реакции.
$KI + O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + \ldots$

448. Напишите структурную формулу молекулы озона.

449. Приведите примеры реакций, показывающих, что O_3 — более сильный окислитель, чем O_2.

450. Какое простое газообразное вещество легче второго члена гомологического ряда предельных аминов, но тяжелее первого члена того же ряда? Приведите пример соединения, в котором атом элемента, образующего это вещество, был бы в положительной степени окисления.

451. Простое неустойчивое газообразное вещество А превращается в другое простое вещество В, в атмосфере которого сгорает металл С, продукт этой реакции — оксид, в котором металл находится в двух степенях окисления. Что из себя представляют вещества А, В, С? Напишите уравнения всех реакций.

452. В лаборатории имеются BaO_2, $KMnO_4$, KNO_3, $KClO_3$, причем массы их равны. Какое из указанных соединений нужно взять, чтобы получить при термическом разложении максимальное количество O_2?

453. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
1) $O_3 + KI + H_2O \rightarrow$
2) $O_3 + Mn(OH)_4 + NaOH \rightarrow$
3) $O_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
4) $O_3 + PbS \rightarrow$

454. В соединениях с какими элементами сера проявляет положительную степень окисления? Приведите примеры.

455. Приведите формулы не менее четырех соединений серы, относящихся к различным классам неорганических соединений.

456. Охарактеризуйте отношение серы к воде, кислотам, щелочам. Составьте уравнения соответствующих реакций.

457. Приведите примеры реакций, в которых сера выступает
а) как окислитель;
б) как восстановитель;
в) претерпевает самоокисление–самовосстановление.

458. В вашем распоряжении имеются сера, железо и соляная кислота. Укажите два способа получения сероводорода.

459. Составьте уравнения реакций с участием сероводорода, в которых
а) сера не изменяет степени окисления;
б) сера изменяет степень окисления.

460. С помощью какого реактива можно распознать растворимые сульфиды и сероводород? Напишите уравнения реакций.

461. Напишите уравнения реакций горения сероводорода в избытке кислорода и при его недостатке.

462. Укажите не менее четырех способов получения SO_2.

463. Какая кислота сильнее: а) сернистая или серная; б) сернистая или селенистая?

464. Как изменится со временем масса открытого сосуда:
а) с очень разбавленным раствором серной кислоты;
б) с концентрированной серной кислотой?

465. Бесцветный газ А с резким характерным запахом окисляется кислородом в присутствии катализатора в соединение В, представляющее собой летучую жидкость. Соединение В, соединяясь с негашеной известью, образует соль С. Определите вещества А, В, С. Напишите уравнения всех реакций.

466. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту?

467. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы(IV) образовалось 100 г серы. Какой объем сероводорода (н. у.) вступил в реакцию?

468. Какой объем воздуха (н. у.) необходим для полного сгорания 3,4 г сероводорода?

469. При окислении газа А концентрированной серной кислотой образуются простое вещество В, сложное вещество С и вода. Растворы веществ А и С реагируют между собой с образованием осадка вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

470. Приведите по два примера реакций, в которых степень окисления S^{+4}: а) повышается; б) понижается; в) не изменяется.

471. Закончите уравнения следующих реакций:
1) $SO_2 + H_2O + KMnO_4 \rightarrow$
2) $SO_2 + H_2S \rightarrow$
3) $SO_2 + I_2 + {}_tH_2O \rightarrow$
4) $Na_2SO_3 \longrightarrow$

472. Имеется смесь газов: SO_2, O_2, N_2. Предложите способ определения количественного состава этой смеси.

473. Напишите уравнения реакций для следующих превращений и укажите условия их проведения.
$Fe \rightarrow FeS \rightarrow H_2S \rightarrow S \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$

474. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:
$A + O_2 \rightarrow B + \ldots;$
$A + B \rightarrow C + \ldots;$
$A + Br_2 \rightarrow C + \ldots;$
$C + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow B + \ldots .$
Напишите полные уравнения реакций.

475. При действии концентрированной серной кислоты на бромиды выделяется SO_2, а на иодиды — H_2S. Напишите уравнения реакций. Объясните различие в природе продуктов в двух случаях.

476. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:
серная кислота → оксид серы(IV) →
→ сульфит кальция → сульфат кальция.

477. В реакции соединения двух жидких при обычной температуре оксидов A и B образуется вещество C, концентрированный раствор которого обугливает сахарозу. Напишите формулы веществ A, B, C и уравнения всех реакций.

478. В вашем распоряжении имеются сульфид железа(II), сульфид алюминия и водные растворы гидроксида бария и хлороводорода. Получите из этих веществ семь разных солей, не прибегая к окислительно-восстановительным процессам.

479. В вашем распоряжении имеются концентрированная серная кислота, железо, вода и гидроксид калия. Как получить из этих веществ шесть разных солей?

480. Через раствор, содержащий 5 г едкого натра, пропустили 6,5 л сероводорода (н. у.). Какая образовалась соль и какова ее масса?

481. Вычислите массу серы для получения 300 г 15%-го раствора SO_3 в H_2SO_4.

482. К 40 г 12%-го раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы(VI). Вычислите массовую долю вещества в новом растворе.

483. Какой объем оксида серы(IV) (н. у.) выделится при нагревании 100 мл 98%-го раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) с избытком железа?

484. Вычислите объемные доли газов в смеси, образовавшейся при действии горячей концентрированной серной кислоты на хлорид серы S_2Cl_2.

485. При поглощении оксида серы(VI) 55,6 мл раствора серной кислоты (массовая доля 91% H_2SO_4, плотность раствора 1,8 г/мл) массовая доля H_2SO_4 в новом растворе составила 96,3%. Определите массу поглощенного оксида серы(VI).

486. Смесь сульфида железа(II) и пирита массой 20,8 г подвергли обжигу; при этом образовалось 6,72 л газообразного продукта (н. у.). Определите массу твердого остатка после обжига.

487. Имеется 2 л смеси оксида серы(IV) и кислорода. В результате реакции между ними образовалось 0,17 г оксида серы(VI). Определите объемный состав исходной смеси, учитывая, что оксид серы(IV) вступил в реакцию полностью.

488. Напишите уравнения реакций (укажите условия), соответствующие следующей последовательности изменения степени окисления серы:

$S^{-2} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^{+6} \rightarrow S^{+4} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{-2}$

489. При нагревании раствора соли А образуется осадок В. Этот же осадок образуется при действии щелочи на раствор соли А. При действии кислоты на соль А выделяется газ С, обесцвечивающий раствор перманганата калия. Определите вещества А, В и С? Напишите уравнения реакций.

490. При пропускании удушливого газа А через бромную воду выпадает осадок простого вещества В, которое растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием соли С. При приливании раствора соли С к осажденным галогенидам серебра образуется прозрачный раствор. Назовите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

491. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) сульфид аммония и сульфат алюминия в водной среде;
2) сульфид железа(II) и серная кислота;
3) оксид серы(IV) и фенолят натрия;
4) сульфат железа(III) и магний.

Напишите уравнения возможных реакций. Укажите условия, в которых они протекают.

492. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) $Al(OH)_3 + CaSO_4 + SO_2$;
2) $BaSO_4 + H_2SO_4 + H_2O$;
3) $S + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$?

Напишите полные уравнения реакций.

493. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $Na_2S + H_2O \rightarrow$
2) $Al_2S_3 + H_2O \rightarrow$
3) $H_2S + I_2 \rightarrow$
4) $Cu_2S + HNO_{3(конц)} \rightarrow NO_2 + \ldots$
5) $P_2S_3 + H_2O \rightarrow$
6) $H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $Na_2S + FeCl_3 + H_2O \rightarrow$
8) $H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

494. Продукты полного взаимодействия 0,69 г натрия и 0,80 г серы осторожно внесли в воду, прозрачный раствор разбавили до объема 50 мл. Определите молярные концентрации соединений в этом растворе. Вычислите максимальную массу брома, который может прореагировать с полученным раствором.

495. Продукты полного сгорания 4,48 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода поглощены в 57,4 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Вычислите массовые доли веществ в растворе и массу осадка, который образуется при обработке этого раствора избытком гидроксида кальция.

496. Имеется смесь меди, углерода и оксида железа(III) с мольным соотношением компонентов 4 : 2 : 1 (в порядке перечисления). Какой объем 96%-й серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) нужен для полного растворения при нагревании 2,2 г такой смеси?

497. Для окисления 3,12 г гидросульфита щелочного металла потребовалось добавить 50 мл раствора, в котором молярные концентрации дихромата натрия и серной кислоты 0,2 и 0,5 моль/л соответственно. Установите состав и массу остатка, который получится при выпаривании раствора после реакции.

Глава 13

ПОДГРУППА АЗОТА И ФОСФОРА

§ 13.1. Общая характеристика

В главную подгруппу V группы Периодической системы входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. У каждого элемента этой подгруппы электронная конфигурация внешнего уровня ns^2np^3, они могут проявлять в соединениях степень окисления от −3 до +5. Азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк проявляет свойства неметаллов и металлов, сурьма и висмут — типичные металлы. В отличие от других групп Периодической системы в V группе свойства элементов изменяются очень резко. Поэтому в современных учебниках (см., например, *Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н.* Неорганическая химия. — М.: Химия, 2001) отдельно рассматривают азот — фосфор и мышьяк — сурьму — висмут, как сделали мы здесь (см. название этой главы).

Азот при обычных условиях — газ без цвета и запаха, состоит из двухатомных молекул N_2. Природный азот представлен двумя изотопами: ^{14}N (99,6%) и ^{15}N (0,4%). Первый из них играет важную роль в ядерных реакциях, протекающих в атмосфере под воздействием космических лучей.

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p \qquad (13.1)$$

Измерение активности образующегося радиоактивного углерода используют в археологии для определения «возраста» углеродсодержащих образцов (так называемый *радиоуглеродный метод датирования*).

Азот — основной компонент воздуха (*78% по объему*). Кроме того, азот содержится в растениях и организмах животных в составе белков и нуклеиновых кислот. Растения синтезируют белки, используя нитраты из почвы. Нитраты образуются там из атмосферного азота и аммониевых соединений, имеющихся в почве. Процесс превращения атмосферного азота в форму, усвояемую растениями и животными, называют *связыванием* (*или фиксацией*) *азота*. В природе связывание азота происходит двумя путями.

1. Во время разряда молний некоторое количество азота и кислорода в атмосфере соединяется с образованием оксидов азота (см. реакции (12.3) и (13.17)). Они растворяются в воде, образуя разбавленную азотную кислоту (см. реакции (13.18), (13.19)), которая, в свою очередь, образует нитраты в почве.

2. Атмосферный молекулярный азот превращается в нитраты особыми (азотфиксирующими) бактериями, которые присутствуют в почве или в корневой системе клубеньковых растений.

Нитраты также вносят в почву в виде удобрений. Растения усваивают нитраты из почвы через свою корневую систему. После гибели растений и животных белки разлагаются до соединений аммония, которые превращаются гнилостными бактериями в нитраты, остающиеся в почве; азот возвращается в атмосферу бактериями-денитрификаторами.

Все эти процессы обеспечивают *круговорот азота в природе* (рис. 13.1).

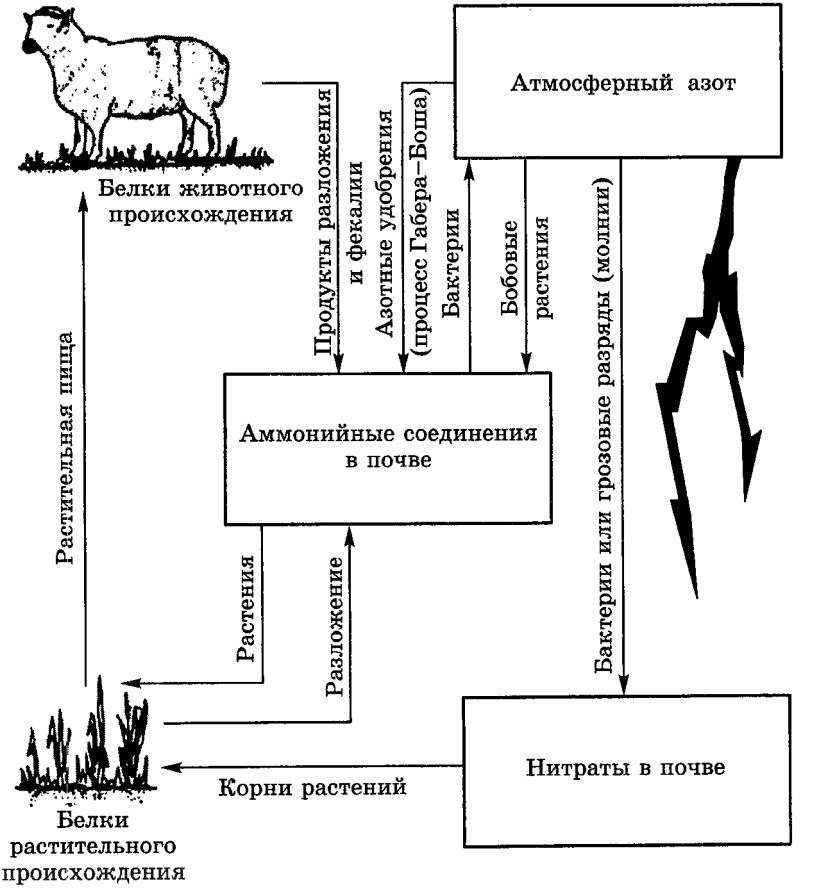


Рис. 13.1. Круговорот азота в природе

Фосфор — элемент-«одиночка»; известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P. Фосфор, как и азот, — незаменимый для жизни элемент, входит в состав всех живых организмов. Он содержится в костных тканях и необходим животным для накопления биоэнергии в процессах обмена веществ. Простое вещество фосфор при обычных условиях существует в виде целого ряда *аллотропных* модификаций, точное число которых до сих пор является предметом дискуссий. Главные из них — *белый*, *красный* и *черный* фосфор, которые при определенных условиях могут взаимопревращаться. Фосфор в любой модификации химически активен (особенно белый) и взаимодействует со многими веществами. Поэтому в свободном состоянии фосфор в природе не встречается, а входит в состав минералов апатитов $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ и фосфатов $Ca_3(PO_4)_2$.

§ 13.2. Химические свойства простых веществ

В молекуле N_2 три ковалентные связи (две π-связи и одна σ-связь), поэтому энергия диссоциации молекулы N_2 очень большая (945 кДж/моль; сравните энергии связи других молекул: кислород 494 кДж/моль, водород 435 кДж/моль, галогены см. таблицу 11.1).

Чтобы азот вступил в химическую реакцию, молекулы N_2 должны получить энергию активации путем нагревания, облучения или от электрического разряда. Так, с кислородом азот взаимодействует только в «жестких» условиях (см. реакцию (12.3)), реакция образования оксида азота(II) эндотермическая. Реакцию с водородом осуществляют только при нагревании (хотя она и *экзотермическая*) и очень высоком давлении, обязательно с катализатором (см. § 5.4); эта реакция лежит в основе *промышленного метода получения аммиака* (процесс Габера–Боша).

Из металлов в обычных условиях азот реагирует только с литием, образуя нитрид.

$$6Li + N_2 = 2Li_3N + 39\ кДж \qquad (13.2)$$

С другими металлами реакция идет только при нагревании. Нитриды легко гидролизуются и взаимодействуют с кислотами.

$$Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$
$$AlN + 4HCl = AlCl_3 + NH_4Cl \qquad (13.3)$$

Из трех аллотропных модификаций[1)] фосфора *белый фосфор самый активный*; он состоит из молекул P_4 ($t_{пл} = 44$ °C, $t_{кип} = 280$ °C; низкие температуры плавления и кипения свидетельствуют о слабых межмолекулярных связях). В молекуле P_4 все связи одинарные, тетраэдрическая геометрия (рис. 13.2), углы между связями 60°,

[1] Фосфор имеет много аллотропных модификаций. В школьном курсе химии можно ограничиться рассмотрением трех модификаций: белый, красный и черный фосфор.

а не 109°, как это обычно бывает в случае одинарных связей. В молекуле P_4 связи P–P *напряжены*, поэтому их разрыв происходит легко (энергия диссоциации P_4 200 кДж/моль; сравните с N_2).

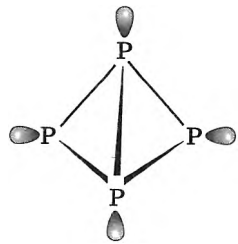


Рис. 13.2. Молекула белого фосфора

Белый фосфор уникален по химической активности, разительно отличаясь от азота. Так, уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется, образуя фосфорный ангидрид P_2O_5 (правильно — P_4O_{10}).

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10} \qquad (13.4)$$

При недостатке кислорода образуется оксид фосфора(III) (формально это ангидрид *двухосно́вной* фосфористой кислоты H_3PO_3).

$$P_4 + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Белый фосфор активно реагирует также с галогенами, серой (азот с этими элементами не реагирует), образуются PCl_5, PCl_3, PBr_5, PBr_3, P_2S_5, P_2S_3.

$$P_4 + 6Cl_2 \overset{t}{=} 4PCl_3 \qquad (13.5)$$

$$P_4 + 10Cl_2 \overset{t}{=} 4PCl_5 \qquad (13.6)$$

$$P_4 + 6Br_2 \overset{t}{=} 4PBr_3$$

$$P_4 + 6S \overset{t}{=} 2P_2S_3$$

Красный и черный фосфор — полимерные модификации, имеют гораздо более высокие температуры плавления и кипения ($t_{пл}(P_{красн})$ = 600 °C под давлением), чем белый фосфор. Они вступают в аналогичные реакции, но при более высоких температурах.

Как и азот, белый фосфор реагирует с металлами, образуя *фосфиды*; последние при взаимодействии с водой или кислотами выделяют *фосфин* PH_3.

$$6Mg + P_4 = 2Mg_3P_2 \qquad (13.7)$$

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$$

$$2AlP + 6HCl = 2AlCl_3 + 2PH_3\uparrow \qquad (13.8)$$

Только белый фосфор реагирует с горячей щелочью, образуя фосфин и *гипофосфит*, например KH_2PO_2:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3\uparrow \qquad (13.9)$$

Эту реакцию часто используют в лабораториях для получения фосфина или *фосфорноватистой* кислоты.

Заметим, наконец, что с водородом фосфор практически не взаимодействует.

Получение азота и фосфора. Азот в лаборатории получают разложением солей аммония — дихромата или нитрита.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O \qquad (13.10)$$

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O \qquad (13.11)$$

В промышленности азот получают сжижением воздуха.

Белый фосфор получают восстановлением фосфата кальция в электрической печи без доступа воздуха и в присутствии SiO_2, который вводят для связывания CaO в легкоплавкий шлак.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 5CO + 3CaSiO_3$$

Выигрыш в энергии огромный, поскольку

$$t_{пл}(CaO) = 2627\ °C, \qquad t_{пл}(CaSiO_3) = 1544\ °C$$

§ 13.3. Водородные соединения азота и фосфора. Галогениды фосфора

Аммиак. В обычных условиях это бесцветный газ с резким запахом (запахом «нашатыря»); сжижается при −33,4 °C и затвердевает при −77,7 °C.

Молекула аммиака NH_3 имеет форму пирамиды (см. рис. 3.5), в жидком аммиаке молекулы NH_3 связаны водородными связями, обусловливая тем самым аномально высокую температуру кипения (см. рис. 3.12). Аммиак, состоящий из полярных молекул NH_3, *очень хорошо растворим в воде* (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O) — лучше, чем любой другой газ.

Для получения аммиака в лабораторных условиях обычно нагревают смесь хлорида аммония и гидроксида кальция, что приводит к реакции

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Действие щелочей на соли аммония — *качественная реакция на ионы аммония.*

Раствор аммиака в воде — раствор гидроксида аммония — содержит одновременно молекулы NH_3 и ионы NH_4^+ и OH^-.

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (13.12)$$

Водный раствор аммиака обладает свойствами слабого основания; константа диссоциации $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

При взаимодействии аммиака с кислотами образуются соли аммония. *Все аммониевые соли* растворимы в воде и при этом *гидролизуются*. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются.

Азот в аммиаке имеет наименьшую степень окисления и поэтому *проявляет только восстановительные свойства*. Например, при горении аммиака образуются азот и вода:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O \qquad (13.13)$$

В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота(II) NO.

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad (13.14)$$

При нагревании аммиака с оксидами тяжелых металлов, галогенами, пероксидом водорода образуется молекулярный азот.

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

$$2NH_3 + 3H_2O_2 = N_2 + 6H_2O$$

Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и *удобрений* (нитрат аммония NH_4NO_3, карбамид, или мочевина $(NH_2)_2CO$, аммофос — смесь гидро- и дигидрофосфатов аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и $NH_4H_2PO_4$).

Фосфин. Водородное соединение фосфора менее устойчивое, чем аммиак; это очень ядовитый газ. По своим химическим свойствам фосфин отличается от аммиака, он гораздо более сильный восстановитель. Так, на воздухе фосфин самопроизвольно воспламеняется с образованием фосфорной кислоты.

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

В отличие от аммиака фосфин PH_3 почти не растворяется в воде (0,3 объема на один объем H_2O) и *не образует гидроксида фосфония*, что объясняется гораздо меньшей активностью неподеленной электронной пары ($3s^2$) фосфора в фосфине по сравнению с неподеленной парой азота в NH_3.

В этой связи полезно сравнить продукты реакций (13.3) и (13.8).

Галогениды фосфора. Мы считаем целесообразным выделить галогениды фосфора в отдельный раздел по двум причинам. Во-первых, их образование в результате непосредственного взаимодействия фосфора с галогенами наглядно иллюстрирует гораздо более сильные восстановительные свойства фосфора по сравнению с молекулярным азотом. Во-вторых, на их примере уместно в очередной раз подчеркнуть условность деления химии на органическую и не-

органическую (см. § 1.2), ведь неорганические вещества *хлориды фосфора очень широко используются в органической химии как хлорирующие реагенты* (см. ниже).

Фосфор образует два хлорида: трихлорид фосфора PCl_3 и пентахлорид фосфора PCl_5.

Трихлорид фосфора PCl_3 получают, пропуская хлор над поверхностью белого фосфора (см. реакцию (13.5)). При этом фосфор горит бледно-зеленым пламенем, а образующийся хлорид фосфора конденсируется в виде бесцветной жидкости.

Трихлорид фосфора гидролизуется водой с образованием двухосно́вной *фосфористой* кислоты и хлороводорода.

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Бледно-желтые кристаллы *пентахлорида фосфора* PCl_5 можно получить в лабораторных условиях либо по реакции (13.6), либо по обратимой реакции хлора и трихлорида фосфора, проводимой при температуре около 0 °С, поскольку при нагревании пентахлорид фосфора диссоциирует на трихлорид фосфора и хлор.

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

Пентахлорид фосфора бурно реагирует с водой, образуя фосфорную кислоту.

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

Как пентахлорид фосфора, так и трихлорид фосфора используют как *хлорирующие реагенты* в органической химии. Например, альдегиды и кетоны реагируют с пентахлоридом фосфора в безводной среде, образуя дихлоралканы (последние, в свою очередь, широко используются в органическом синтезе).

$$\underset{\text{1,1-дихлорэтан}}{CH_3CHO + PCl_5 \rightarrow CH_3CHCl_2} + POCl_3 \qquad (13.15)$$

$$\underset{\text{2,2-дихлорпропан}}{CH_3{-}CO{-}CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3{-}CCl_2{-}CH_3} + POCl_3 \qquad (13.16)$$

§ 13.4. Кислородные соединения азота и фосфора

Оксиды азота. В разных оксидах азот проявляет все степени окисления от +1 до +5. Оксиды N_2O и NO — бесцветные газы, оксид азота(IV) NO_2 — бурый газ, нередко содержится в промышленных выбросах в атмосферу, которые получили название «лисий хвост». Оксид азота(III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота(V) N_2O_5 при обычных условиях — прозрачные бесцветные кристаллы.

Часто используют тривиальное название *оксида азота*(I) N_2O — «веселящий газ». Это название связано с тем, что вдыхание N_2O в небольших дозах вызывает конвульсивный смех. В медицине оксид

азота(I) раньше использовали для ингаляционного наркоза. Оксид N_2O можно получить термическим разложением нитрата аммония или взаимодействием металлов с очень разбавленной азотной кислотой (см. уравнение (13.24)). Он обладает свойствами окислителя и может поддерживать горение, например, серы, углерода, фосфора.

$$P_4 + 10N_2O = P_4O_{10} + 10N_2$$

Оксид азота(II) обычно получают действием 50%-й азотной кислоты на металлы (см. уравнение (13.23)). Кроме того, он образуется при каталитическом окислении аммиака (см. уравнение (13.14)). Оксид азота(II) очень легко окисляется на воздухе, приобретая коричневую окраску из-за образования NO_2.

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad (13.17)$$

Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами, тогда как *ангидриды* N_2O_3 и N_2O_5 при взаимодействии с водой *дают* соответствующие *кислоты*:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

а при взаимодействии со щелочами — соли этих кислот.

Оксид азота(IV) NO_2 в лаборатории получают при взаимодействии тяжелых металлов с концентрированной азотной кислотой при нагревании (восстановление кислоты происходит в соответствии со схемой (13.22)). NO_2 обычно существует в равновесии со своим *димером* N_2O_4, при охлаждении образуя жидкость бледно-желтого цвета:

$$2NO_{2(г)} = N_2O_{4(ж)}$$

При растворении в воде *на холоде* NO_2 обратимо *диспропорционирует* на азотистую и азотную кислоты, где степень окисления азота +3 и +5 соответственно.

$$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + HNO_3 \qquad (13.18)$$

Поскольку образующаяся азотистая кислота неустойчива, *при нагревании* реакция идет по-другому:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \qquad (13.19)$$

Последние две реакции и реакция NO_2 со щелочами иллюстрируют его двойственную окислительно-восстановительную функцию.

$$2NO_2 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O \qquad (13.20)$$

Если NO_2 растворяется в воде *в присутствии кислорода*, получается только азотная кислота.

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3 \qquad (13.21)$$

Эта реакция используется в промышленности при получении азотной кислоты.

Оксиды фосфора. Фосфорный ангидрид P_2O_5 («простейшая» формула) — наиболее устойчивый оксид фосфора при обычных условиях. Это твердое, белое, очень гигроскопичное вещество состава P_4O_{10} активно взаимодействует с водой, а также отнимает ее от других соединений, образуя в зависимости от условий либо *метафосфорную* HPO_3, либо *ортофосфорную* H_3PO_4, либо *пирофосфорную* $H_4P_2O_7$ кислоту (см. реакции (9.5)). Именно поэтому P_4O_{10} широко используется как *осушитель* различных веществ от паров воды.

Фосфористый ангидрид или оксид фосфора(III) с простейшей формулой P_2O_3 в действительности димер P_4O_6. Показано, что фосфор в P_4O_6 координационно ненасыщен и поэтому достаточно реакционноспособен. Оксид фосфора(III) — белое воскообразное вещество, образующееся при окислении фосфора в условиях недостатка кислорода.

Взаимодействие P_4O_6 с *холодной* водой приводит к образованию фосфористой кислоты.

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3$$

Газообразный HCl разлагает P_4O_6.

$$P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$$

Азотная кислота HNO_3. В чистом виде это бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах и поэтому присутствует в дождевой воде (см. выше реакции азота с кислородом, оксида NO с кислородом и реакцию (13.21)).

Под действием света азотная кислота частично разлагается с выделением NO_2, из-за чего может приобретать желоватый цвет (концентрированные растворы).

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Азотная кислота относится к самым сильным кислотам и для нее характерны все реакции, в которые вступают кислоты; она реагирует с основаниями, основными оксидами и т. д.

Специфическое свойство азотной кислоты — ее ярко выраженная *окислительная* способность. В результате окисления различных веществ азотной кислотой нитрат-ион с азотом в степени окисления +5 в зависимости от условий (концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры) может принимать от одного до восьми электронов. Восстановление аниона в связи с этим может протекать до различных веществ.

$$NO_3^- + 2H^+ + 1e \rightarrow NO_2 + H_2O \qquad (13.22)$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O \qquad (13.23)$$

$$2NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow N_2O + 5H_2O \qquad (13.24)$$

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O \qquad (13.25)$$

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad (13.26)$$

При прочих равных условиях *образование тех или иных продуктов восстановления азотной кислоты* зависит от ее *концентрации*. Азотная кислота в *любой концентрации* обладает окислительной способностью, при этом, однако, чем концентрированнее HNO_3, тем менее глубоко она восстанавливается.

С одним и тем же восстановителем, например цинком, азотная кислота, если она *концентрированная*, обязательно реагирует по схеме (13.22) с выделением NO_2; *разбавленная* HNO_3 может взаимодействовать с цинком по *любой схеме* (13.23) – (13.26) в зависимости от степени разбавления.

Азотная кислота взаимодействует со всеми металлами, за исключением Au, Pt, W. Концентрированная HNO_3 не взаимодействует при обычных условиях с Fe, Al и Cr, которые она *пассивирует*, однако *при сильном нагревании реакция с этими металлами идет* (*см.* гл. 16, 17).

Большинство неметаллов и сложных веществ восстанавливают HNO_3, как правило, до NO (реже до NO_2).

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$
$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$
$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$
$$ZnS + 8HNO_{3(конц)} = ZnSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$
$$6HCl + 2HNO_{3(конц)} \rightleftarrows 3Cl_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (13.27)$$

С помощью концентрированной HNO_3 можно растворить даже золото. Для этого нужно взять смесь из одного объема концентрированной HNO_3 и трех объемов концентрированной соляной кислоты (такую смесь называют «*царской водкой*»).

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Действие «царской водки» объясняется тем, что концентрированная HNO_3 окисляет HCl по реакции (13.27) до свободного хлора, причем в реакции образуется атомарный хлор, который в момент выделения проявляет себя как очень сильный окислитель и реагирует с золотом. Поэтому при растворении металлов в «царской водке» получаются не соли азотной кислоты, а хлориды.

Если «царская водка» содержит избыток соляной кислоты, растворение золота происходит с образованием золотохлороводородной кислоты $H[AuCl_4]$, где степень окисления золота +3, как в хлориде золота(III).

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Нитраты. При нагревании (прокаливании) *твердых нитратов* все они разлагаются *с выделением кислорода* (исключение — нитрат аммония), при этом их можно разделить на четыре группы.

В первую группу входят нитраты *щелочных металлов, кроме лития*[1], которые при нагревании разлагаются на *нитриты* и *кислород*.

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

Во второй группе — нитраты *других* металлов, от щелочноземельных металлов до меди включительно, они разлагаются на *оксид металла*, NO_2 и *кислород*.

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Нитраты *тяжелых металлов* ($AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$) разлагаются до *свободного металла*, NO_2 и *кислорода*.

$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$$

Только *нитрат аммония* разлагается до оксида азота(I).

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Почти все нитраты *хорошо растворимы в воде*. Поэтому природные месторождения нитратов встречаются редко (например, натриевая селитра $NaNO_3$ в Чили; другое название этого нитрата — чилийская селитра). Нитраты получают в основном искусственно на химических заводах из азотной кислоты и соответствующих гидроксидов.

Следует обратить внимание на одно важное свойство нитратов: *в кислых растворах нитратов* металлы растворяются, как в разбавленной азотной кислоте. Например, медь растворяется в таких растворах с выделением NO.

$$3Cu + 2KNO_3 + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + K_2SO_4 + 2NO + 4H_2O$$

Азотистая кислота HNO_2 ($K = 6 \cdot 10^{-4}$ при 25 °C) принадлежит к слабым кислотам. Она неустойчива и известна лишь в разбавленных растворах, в которых существует равновесие

$$2HNO_2 \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$$

Нитриты, в отличие от самой кислоты, устойчивы даже при нагревании; исключение — кристаллический нитрит *аммония*, который при нагревании разлагается на свободный азот и воду (см. уравнением (13.11)).

Как азотистая кислота, так и ее соли содержат азот в промежуточной степени окисления +3 и поэтому в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять свойства или окислителей, или восстановителей.

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

$$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$$

$$2NaNO_2 + Na_2S + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + S + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Нитриты — промежуточные соединения в процессе усвоения нитратного азота организмами животных и растениями.

---

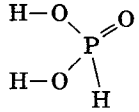
[1] Нитрат лития разлагается по уравнению $4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$ (см. задачу 630).

Фосфорные кислоты. Под этим названием объединяют кислоты, содержащие атомы фосфора в степени окисления +5. Из трех фосфорных кислот наибольшее практическое значение имеет *ортофосфорная* кислота H_3PO_4 (часто ее называют просто *фосфорной*) — белое твердое вещество, хорошо растворимое в воде. В водном растворе она диссоциирует ступенчато (см. табл. 6.4). Будучи трехосно́вной, фосфорная кислота образует три типа солей: *дигидрофосфаты* (например, NaH_2PO_4); *гидрофосфаты* (Na_2HPO_4); *фосфаты* (Na_3PO_4). Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и фосфатов в воде растворимы только соли щелочных металлов и аммония.

Соли фосфорной кислоты — ценные минеральные удобрения, самые распространенные среди них — *суперфосфат*, *преципитат* и *фосфоритная мука. Простой суперфосфат* — смесь дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ и «балласта» $CaSO_4$. Его получают, путем обработки серной кислотой фосфоритов и апатитов. При обработке минеральных фосфатов фосфорной кислотой получают *двойной суперфосфат* $Ca(H_2PO_4)_2$. При гашении фосфорной кислоты известью получают *преципитат* $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Важное значение имеют сложные удобрения (т.е. содержащие одновременно азот и фосфор или азот, фосфор и калий), например *аммофос* — смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$.

Низшие кислородные кислоты фосфора. При взаимодействии P_4O_6 с водой образуется *фосфористая* кислота H_3PO_3.



H_3PO_3

Несмотря на то что эта кислота содержит три атома водорода, она *двухосно́вная*, так как третий водород не «кислый», т. е. не отщепляется (не диссоциирует по кислотному типу) в водных растворах. Фосфористая кислота — кислота средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$), образует два ряда солей — *фосфиты* и *гидрофосфиты*. Известна также *одноосно́вная фосфорноватистая* кислота H_3PO_2 средней силы ($K = 9 \cdot 10^{-2}$), соли — *гипофосфиты*.

Задачи с решениями

Задача 77. Как можно разделить смесь газов, состоящую из O_2 и NH_3?

Решение. Аммиак — газ, имеющий основный характер; он легко реагирует с кислотами. Если смесь O_2 и NH_3 пропустить через раствор кислоты, аммиак поглотится:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

и улетучится чистый кислород. Аммиак можно выделить из образовавшегося раствора действием избытка щелочи при нагревании.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KOH = 2NH_3\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Задача 78. Докажите, что оксид азота(IV) проявляет двойственную окислительно-восстановительную функцию.

Решение. Азот в NO_2 находится в промежуточной степени окисления +4 и в реакциях может как повышать степень окисления (быть восстановителем), так и понижать ее (быть окислителем).

Для NO_2 наиболее характерны окислительные свойства, которые проявляются в газовой фазе при нагревании.

$$2NO_2 + C = CO_2 + 2NO$$

или в водном растворе.

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Восстановительные свойства NO_2 проявляет в реакции с кислородом.

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Задача 79. В трех пробирках без этикеток находятся концентрированные растворы кислот H_2SO_4, HNO_3, HCl. Как с помощью одного реактива определить, в какой пробирке какая кислота?

Решение. Такой реактив — малоактивный металл, например серебро. Концентрированная азотная кислота растворяет серебро с выделением бурого газа.

$$Ag + 2HNO_{3(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Концентрированная серная кислота растворяет серебро с выделением бесцветного газа.

$$2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Соляная кислота не реагирует с серебром, которое стоит в ряду напряжений правее водорода.

Задача 80. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} A_{(г)} \xrightarrow[t]{H_2, Pt} B \xrightarrow[t]{O_2, Pt} C \xrightarrow{O_2} D \xrightarrow{NaOH} E \xrightarrow{t} F_{(т)}$$

Решение. Дихромат аммония при нагревании разлагается.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

Газообразный азот (вещество A) в присутствии платины обратимо реагирует с водородом с образованием аммиака (вещество B).

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Окисление аммиака в присутствии платины приводит к образованию оксида азота(II) (вещество C).

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

При обычных температурах оксид азота(II) окисляется кислородом с образованием оксида азота(IV).

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Оксид азота(IV) (вещество D) реагирует с раствором щелочи с образованием солей азотной и азотистой кислот.

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Нитрат натрия (вещество E) при нагревании разлагается на кислород и нитрит натрия (вещество F).

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

Задача 81. Известно, что 40 мл раствора, содержащего нитрат меди(II) и серную кислоту, могут прореагировать с 25,4 мл 16,0%-го раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,18 г/мл), а прокаливание выпавшего при этом осадка дает 1,60 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата меди(II) и серной кислоты в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 2,5 г порошкообразной меди в 40 мл этого раствора.

Решение. Напишем уравнения реакций:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Cu(NO_3)_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$$

$$Cu(OH)_2 \overset{t}{=} CuO + H_2O$$

По этим уравнениям можно определить состав исходного раствора.

$$\nu(CuO) = 1{,}6 / 80 = 0{,}02 \text{ моль}$$
$$\nu(Cu(NO_3)_2) = \nu(Cu(OH)_2) = \nu(CuO) = 0{,}02 \text{ моль}$$
$$\nu(NaOH) = 25{,}4 \cdot 1{,}18 \cdot 0{,}160 / 40 = 0{,}12 \text{ моль}$$

На реакцию с $Cu(NO_3)_2$ расходуется $0{,}02 \cdot 2 = 0{,}04$ моль NaOH, оставшиеся $0{,}12 - 0{,}04 = 0{,}08$ моль NaOH реагируют с H_2SO_4.

$$\nu(H_2SO_4) = 0{,}08/2 = 0{,}04 \text{ моль}$$
$$C(Cu(NO_3)_2) = 0{,}02/0{,}04 = 0{,}5 \text{ моль/л}$$
$$C(H_2SO_4) = 0{,}04/0{,}04 = 1 \text{ моль/л}$$

Известно, что кислые растворы нитратов способны растворять металлы так же, как разбавленная азотная кислота. В частности, медь растворяется в этих растворах с образованием NO. Чтобы определить количество выделившегося газа, запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

Какой реагент находится в недостатке, определим по количеству молей реагентов:

$$\nu(Cu) = 2{,}5/64 = 0{,}0391 \text{ моль}$$
$$\nu(H^+) = 2 \cdot \nu(H_2SO_4) = 0{,}08 \text{ моль}$$
$$\nu(NO_3^-) = 2 \cdot \nu(Cu(NO_3)_2) = 0{,}04 \text{ моль}$$

С учетом коэффициентов ионной реакции оказывается, что в недостатке находятся ионы H^+, поэтому:

$$\nu(NO) = \nu(H^+)/4 = 0{,}02 \text{ моль}$$
$$V(NO) = 0{,}02 \cdot 22{,}4 = 0{,}448 \text{ л}$$

Ответ. 0,5 М $Cu(NO_3)_2$, 1 М H_2SO_4; 0,448 л NO.

Задача 82. Массовая доля фосфора в одном из его оксидов 56,36%. Плотность паров этого вещества по воздуху 7,58. Установите молекулярную формулу оксида.

Решение. Пусть формула оксида P_xO_y. Возьмем 100 г оксида и найдем количества элементов:

$$\nu(P) = 56{,}36/31 = 1{,}818 \text{ моль}$$
$$\nu(O) = 43{,}64/16 = 2{,}728 \text{ моль}$$
$$\nu(P) : \nu(O) = x : y = 1{,}818 : 2{,}728 = 2 : 3$$

Простейшая формула оксида — P_2O_3.

Молярную массу оксида определяем по плотности паров:

$$M(P_xO_y) = 29 \cdot 7{,}58 = 220 \text{ г/моль}$$

Формула P_2O_3 соответствует молярной массе 110 г/моль. Следовательно, молекулярная формула оксида в парах — удвоенная простейшая формула P_4O_6.

Ответ. P_4O_6.

Задача 83. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow H_3PO_4$$

Решение. При сжигании фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора(V).

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Оксид фосфора(V) с избытком воды образует фосфорную кислоту.

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Фосфат кальция получают из фосфорной кислоты под действием избытка известковой воды.

$$2H_3PO_4 + 3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$$

Фосфорная кислота образуется из фосфата кальция под действием сильных кислот, например серной.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO\downarrow + 2H_3PO_4$$

Задача 84. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:

$$Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow[1200\,^\circ C]{SiO_2 + C} A \xrightarrow[t]{Ca} B \xrightarrow{HCl} C \xrightarrow{O_2} D \xrightarrow{Ca_3(PO_4)_2} E$$

Решение. Первая реакция — промышленный способ получения фосфора (вещество A).

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 5CO + 3CaSiO_3$$

Фосфор реагирует при нагревании с кальцием с образованием фосфида кальция Ca_3P_2 (вещество B).

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2$$

Фосфид кальция разлагается водой и кислотами, образуя газ фосфин PH_3 (вещество C).

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$$

При сгорании фосфина образуются P_2O_5 и H_2O, которые сразу же реагируют между собой, давая фосфорную кислоту (вещество D).

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

Фосфорная кислота растворяет фосфат кальция с образованием дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ (вещество Е).

$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Задача 85. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 1,23 г галогенида фосфора, потребовалось 35 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

Решение. Галогениды фосфора могут иметь формулу PX_3 или PX_5 (X — атом галогена). При их гидролизе образуется галогеноводородная кислота и фосфористая или фосфорная кислота.

$$\overset{1\text{ моль}}{PX_3} + 3H_2O = \overset{1\text{ моль}}{H_3PO_3} + \overset{3\text{ моль}}{3HX}$$

$$\overset{1\text{ моль}}{PX_5} + 4H_2O = \overset{1\text{ моль}}{H_3PO_4} + \overset{5\text{ моль}}{5HX}$$

Для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_3 потребуется 5 моль KOH (H_3PO_3 — двухосно́вная кислота).

$$\overset{1\text{ моль}}{H_3PO_3} + \overset{2\text{ моль}}{2KOH} = K_2HPO_3 + 3H_2O$$

$$\overset{3\text{ моль}}{HX} + \overset{3\text{ моль}}{KOH} = KX + H_2O$$

Аналогично для полной нейтрализации продуктов гидролиза 1 моль PX_5 потребуется 8 моль KOH.

$$\overset{1\text{ моль}}{H_3PO_4} + \overset{3\text{ моль}}{3KOH} = K_3PO_4 + 3H_2O$$

$$\overset{5\text{ моль}}{HX} + \overset{5\text{ моль}}{KOH} = KX + H_2O$$

$\nu(KOH) = c \cdot V = 2$ моль/л $\cdot\, 0{,}035$ л $= 0{,}07$ моль.

Предположим сначала вариант галогенида фосфора(III):

$$\nu(PX_3) = \nu(KOH)/5 = 0{,}014 \text{ моль}$$

$$M(PX_3) = m / \nu = 1{,}23 \text{ г}/0{,}014 \text{ моль} = 88 \text{ г/моль}$$

$$A(X) = (88 - 31)/3 = 19 \text{ г/моль}$$

X — фтор, искомый галогенид — PF_3.

В случае галогенида фосфора(V):

$$\nu(PX_5) = \nu(KOH)/8 = 0{,}00875 \text{ моль}$$

$$M(PX_5) = m/\nu = 1{,}23 \text{ г}/0{,}00875 \text{ моль} = 140{,}6 \text{ г/моль}$$

$$A(X) = (140{,}6 - 31)/5 = 21{,}9 \text{ г/моль} \text{ — не подходит}$$

Ответ. PF_3.

Задачи для самостоятельного решения

498. Почему азот имеет невысокую реакционную способность? С какими простыми веществами реагирует азот и в каких условиях?

499. Напишите пять уравнений реакций, в результате которых образуется азот.

500. Приведите примеры соединений, в которых атом азота проявляет все возможные степени окисления.

501. Как называют соединения, в которых азот проявляет минимальную степень окисления? Приведите два примера таких соединений.

502. Укажите, с какими из веществ реагирует аммиак: нитрат магния, серная кислота, бромоводород. Напишите уравнения протекающих реакций.

503. Напишите уравнение реакции каталитического окисления аммиака.

504. Охарактеризуйте отношение NO_2 к воде и растворам щелочей.

505. Как можно выделить азот из его смеси с оксидом азота(IV)? Напишите уравнение реакции.

506. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида азота(IV) с водой в присутствии кислорода.

507. Как из нитрата натрия в две стадии получить нитрат калия?

508. Почему концентрированная азотная кислота окрашена в желтый цвет? Напишите необходимое для объяснения уравнение реакции.

509. Как очистить азотную кислоту от примеси: а) соляной кислоты; б) серной кислоты?

510. Как с помощью химических реакций доказать, что данное вещество — хлорид аммония? Напишите уравнения реакций.

511. Как из воздуха и воды получить соль, применяемую в качестве удобрения? Напишите уравнения реакций.

512. При сгорании в присутствии кислорода бесцветного газа A, обладающего резким характерным запахом, образуется газ B без цвета и запаха. Газ B реагирует при комнатной температуре с литием с образованием твердого вещества C. Напишите возможные формулы A, B, C и уравнения реакций.

513. Аммиак можно получить непосредственным нагреванием фосфата аммония, тогда как для получения его из хлорида аммония последний необходимо предварительно смешать со щелочью. Зачем?

514. Бесцветный газ A с резким характерным запахом, легче воздуха, реагирует с сильной кислотой B, при этом образуется соль C, водный раствор которой не образует осадков ни с хлоридом бария, ни с нитратом серебра. Определите вещества A, B, C. Напишите уравнения реакций.

515. Напишите структурные формулы известных вам оксидов азота. Укажите валентности и степени окисления азота в этих соединениях.

516. В результате каких реакций образуются только оксид азота и вода в молярном соотношении а) 1 : 2, б) 2 : 3?

517. Составьте уравнения реакций HNO_2 с растворами карбоната натрия, иодида натрия и с хлорной водой.

518. Напишите три принципиально разные реакции разложения: а) солей аммония; б) нитратов металлов.

519. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

520. Напишите уравнения реакций золота и платины с «царской водкой».

521. Вещество X, образующееся при взаимодействии двух простых веществ, вступает в реакции как с хлором (в избытке), так и с хлороводородом. В результате обеих реакций получается одно и то же белое растворимое в воде вещество. Предложите возможную структуру X и напишите уравнения всех протекающих реакций.

522. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + O_2 \rightarrow B$

$B + H_2O \xrightarrow{t} A + C$

$C + Cu \rightarrow A + \ldots$

$B + Cu \xrightarrow{t} A + \ldots$

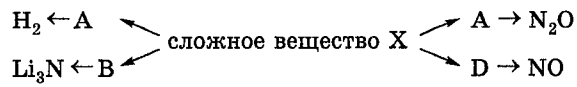
Напишите полные уравнения реакций.

523. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (буквами обозначены разные вещества; все вещества содержат кислород):

$NO_2 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow NO_2$

В этой схеме четыре окислительно-восстановительных реакции.

524. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:



525. В атмосфере бурого газа A сгорает простое вещество B, при этом образуются два газообразных вещества — сложное и простое C. Оба этих газа входят в состав воздуха. Простое вещество вступает в реакцию соединения с магнием. Определите вещества A, B, C. Напишите уравнения реакций.

526. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) фосфор и азотная кислота;

2) дисульфид железа(II) и азотная кислота;

3) бромид фосфора(III) и перманганат калия;

4) нитрит аммония и барий;

5) дигидрофосфат аммония и гидроксид кальция.

Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия их протекания.

527. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $Mg(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$;
2) $HPO_3 + N_2O_5$;
3) $K_2HPO_4 + NH_3 + H_2O$;
4) $K_2HPO_4 + CaHPO_4 + H_2O$;
5) $MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$;
6) $S + KNO_3 + NO + H_2O$;
7) $P_2O_5 + NO$.

Напишите полные уравнения реакций.

528. При взаимодействии вещества А с хлороводородной кислотой выделяется бесцветный газ; если после завершения реакции к смеси добавить твердый гидроксид натрия, снова выделится газ, причем вдвое больше по объему и практически такой же массы. Какое соединение А отвечает упомянутым условиям? Напишите уравнения протекающих реакций.

529. К образцу красного фосфора массой 19,84 г прилили 57,8 мл брома (плотность 3,10 г/мл). К полученной жидкости добавили 700 г 24%-го раствора гидроксида натрия. Рассчитайте состав образовавшегося раствора (в массовых долях).

530. При пропускании смеси азота и аммиака (объемные доли газов в смеси равны) над раскаленной смесью оксида кремния(IV) и оксида железа(II) масса последней уменьшилась на 4,8 г. Определите объем исходной смеси газов (н. у.).

531. К 24%-му раствору нитрата аммония (плотность 1,1 г/мл) объемом 45,45 мл прибавили 80 г 10%-го раствора гидроксида натрия. Полученный раствор быстро нагрели до кипения (потерями паров воды пренебречь). Определите, какие вещества остались в растворе, и рассчитайте их массовые доли.

532. Газы, полученные при термическом разложении 27,25 г смеси нитратов натрия и меди(II), пропустили через 115,2 мл воды. При этом 1,12 л газа (н. у.) не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

533. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), пропустили через 150 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе.

534. При прокаливании смеси нитратов железа(II) и ртути образовалась смесь газов тяжелее аргона на 10%. Во сколько раз уменьшилась масса твердой смеси после прокаливания?

535. При прокаливании смеси нитрата натрия с нитратом неизвестного металла (степень окисления +3, в ряду напряжений находится между Mg и Cu) образовалось 27,3 г твердого остатка и выделилось 34,72 л (н. у.) смеси газов. При пропускании газов в раствор гидроксида натрия в растворе образовалось две соли, объем газов уменьшился до 7,84 л. Установите формулу нитрата неизвестного металла.

536. Известно, что 50 мл раствора, содержащего нитрат магния и соляную кислоту, могут прореагировать с 34,5 мл 16,8%-го раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,16 г/мл), прокаливание выпавшего при этом осадка дает 0,8 г твердого вещества. Вычислите концентрации (в моль/л) нитрата магния и хлороводорода в исходном растворе, а также объем газа (при н. у.), который выделяется при внесении 0,8 г порошкообразной меди в 50 мл этого раствора.

537. В процессе синтеза аммиака давление в реакторе упало на 10%. Определите состав полученной после реакции газовой смеси (в % по объему), если в исходной смеси содержание азота и водорода отвечало стехиометрическому соотношению.

538. Имеется смесь азота и водорода, которая легче гелия. При пропускании смеси над нагретым катализатором образовался аммиак с выходом 60%, в результате чего газовая смесь стала тяжелее гелия. Определите области возможных объемных концентраций азота в исходной и конечной смесях.

539. Напишите формулы самых важных соединений фосфора (не менее четырех), относящихся в разным классам неорганических соединений.

540. Как называются соединения фосфора с металлами? Приведите пример с указанием степени окисления.

541. Напишите уравнение реакции фосфора с магнием.

542. Напишите уравнение реакции, в которой фосфор(V) играет роль окислителя.

543. С помощью какого одного реактива можно отличить растворы дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия? Напишите уравнение реакции.

544. При гидролизе хлорида фосфора(V) образовалось 2,5 моль хлороводорода. Вычислите массу образовавшейся ортофосфорной кислоты.

545. Какое количество фосфорной кислоты прореагирует с 4%-м раствором гидроксида натрия массой 250 г при условии, что образуется дигидрофосфат натрия?

546. Вычислите массу оксида фосфора(V), которую надо добавить к водному раствору, содержащему 3,4 г аммиака, для получения гидрофосфата аммония.

547. В каких пределах может изменяться степень окисления фосфора? Приведите примеры соединений, а также примеры реак-

ций, в которых степень окисления фосфора: а) увеличивается, б) уменьшается, в) увеличивается и уменьшается одновременно, г) не изменяется.

548. Как из фосфора получить фосфорноватистую кислоту? Какова ее основность?

549. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения: фосфат кальция → фосфор → оксид фосфора(V) → метафосфорная кислота → ортофосфорная кислота.

550. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:
$Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow$
$\rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow H_3PO_4$

551. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой (разными буквами обозначены разные вещества):
$Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
Все вещества содержат фосфор; в схеме три окислительно-восстановительные реакции подряд.

552. Твердое белое хорошо растворимое в воде соединение А — кислота. При добавлении к водному раствору А оксида В образуется белое нерастворимое в воде соединение С. При прокаливании вещества С при высокой температуре в присутствии песка и угля образуется простое вещество, входящее в состав А. Определите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

553. К 25 мл 6%-й фосфорной кислоты (плотность 1,03 г/мл) прибавили 6 г оксида фосфора(V). Вычислите массовую долю фосфорной кислоты в полученном растворе.

554. При нагревании водного раствора метафосфорной кислоты HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4. Рассчитайте исходную концентрацию (в % по массе) раствора метафосфорной кислоты, при нагревании которого можно получить 19,6%-й раствор ортофосфорной кислоты.

555. Какой объем 28%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,17 г/мл) следует прибавить к фосфату кальция массой 50 г для его растворения?

556. Закончите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
1) $P + Ba(OH)_2 \rightarrow$
2) $P_2O_3 + HNO_{3(разб)} \rightarrow$
3) $P + KMnO_4 + H_2O_{(гор)} \rightarrow$
4) $Mg_3P_2 + H_2O \rightarrow$
5) $P + NH_4NO_{3(т,\ изб)} \rightarrow$
6) $PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
7) $H_3PO_3 \longrightarrow$
8) $PH_3 + O_3 \rightarrow$
9) $H_3PO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow$

557. Фосфор, количественно выделенный из 31,0 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода; продукт растворили в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие соли и в каких количествах содержатся в полученном растворе?

558. Раствор смеси пирофосфорной $H_4P_2O_7$ и метафосфорной HPO_3 кислот разделен на две равные части, одну из которых сразу нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, а вторую предварительно прокипятили, а затем также нейтрализовали. Для нейтрализации первой части раствора потребовалось в 2,5 раза меньше соды, чем для нейтрализации второй. В каком мольном соотношении находились мета- и пирофосфорная кислоты в исходном растворе?

559. Сколько молей (и граммов) красного фосфора и бертолетовой соли было израсходовано, если при растворении образовавшегося в результате их взаимодействия оксида фосфора(V) в 85,5 г 50%-го раствора фосфорной кислоты массовая доля фосфорной кислоты в растворе увеличилась на 12,5%?

560. При окислении фосфора 60%-м раствором азотной кислоты (плотность 1,37 г/мл) получены оксид азота(II) и ортофосфорная кислота, на нейтрализацию которой потребовалось 25 мл 25%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/мл), причем образовался дигидрофосфат натрия. Рассчитайте объем азотной кислоты, взятой для окисления фосфора, и объем выделившегося газа (при н. у.).

561. К 175 мл раствора гидрофосфата калия с концентрацией 0,125 моль/л добавили 0,595 г олеума, при этом массовые доли кислых солей фосфорной кислоты в полученном растворе сравнялись. Вычислите массовую долю оксида серы(VI) в добавленном олеуме.

562. Для полной нейтрализации раствора, полученного при гидролизе 2,48 г галогенида фосфора, потребовалось 45 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л. Определите формулу галогенида.

563. Имеется 6,3 г смеси серы и фосфора, которую обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. При этом выделилось 24,64 л бурого газа (при н. у.). Полученный газ был пропущен через 949,4 г 6,5%-го раствора гидроксида калия. Какие соли содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли? Определите массовые доли серы и фосфора в исходной смеси.

564. Реактор объемом 80 л разделен герметичной перегородкой на две равные части. Одна половина заполнена аммиаком под давлением 602,35 кПа, вторая — хлороводородом под давлением 361,25 кПа, температура обоих газов 17 °С. Перегородку убрали. Оставшийся после окончания реакции газ был полностью поглощен 932 г 21,0%-го раствора ортофосфорной кислоты.

Определите, какие вещества содержатся в полученном растворе и каковы их массовые доли.

565. Пробу безводного этанола, содержащего в качестве примеси 0,5% оксида фосфора(V), сожгли в толстостенном металлическом сосуде в достаточном количестве кислорода. Образовавшиеся газы отделили, полученный раствор нагрели до прекращения выделения газа, после чего к нему добавили равный по массе 0,5%-й раствор гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

566. К 0,500 мл раствора фосфорной кислоты с концентрацией 6,00 моль/л добавили 10,0 г насыщенного раствора гидроксида бария (растворимость 3,89 г в 100 г воды). Вычислите количества образовавшихся соединений бария.

567. В 625 мл раствора дигидрофосфата аммония с концентрацией 0,016 моль/л добавили 4,725 г октагидрата гидроксида бария, после чего смесь нагрели. Установите состав надосадочной жидкости.

568. К смеси фосфата натрия, дигидрофосфата натрия и гидрофосфата натрия общей массой 15 г (молярное соотношение солей 3 : 2 : 1 в порядке перечисления) добавили 100 г 4%-го раствора гидроксида натрия. Установите количественный состав раствора (в массовых долях).

569. К 2 г смеси гидрофосфата калия и дигидрофосфата калия, в которой массовая доля фосфора 20%, добавили 20 г 2%-го раствора фосфорной кислоты. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

570. При обработке водой смеси гидрида и фосфида щелочного металла с равными массовыми долями компонентов образовалась смесь газов, плотность которой по азоту 0,2926. Установите, какой металл входил в состав соединений.

Глава 14

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

§ 14.1. Общая характеристика

В главную подгруппу IV группы Периодической системы входят углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронная конфигурация внешнего слоя этих элементов ns^2np^2, в соединениях они могут проявлять степени окисления от −4 до +4. Углерод и кремний — типичные неметаллы, германий проявляет промежуточные свойства, олово и свинец — металлы. Поэтому (как и в V группе) рассматривают отдельно *подгруппу углерода и кремния* и подгруппу германия.

Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (98,9%) и ^{13}C (1,1%). Важное значение имеет радиоактивный изотоп ^{14}C, испускающий β-лучи; этот изотоп постоянно образуется в земной атмосфере (см. гл. 2). Измеряя β-активность углеродсодержащих веществ, определяют возраст углеродсодержащих пород, археологических находок, геологических объектов.

Во всех соединениях *углерод и кремний четырехвалентны* (редкие исключения — оксид углерода(II) CO, оксид кремния(II) SiO). *Уникальная особенность атомов углерода* — способность соединяться между собой в длинные цепи, в том числе циклические, образуя громадное число органических соединений.

Углерод — один из распространенных элементов на Земле (11-е место; 0,3% по массе). Он входит в состав атмосферы в виде CO_2 и в состав земной коры в виде мела, известняков, мрамора ($CaCO_3$), магнезита ($MgCO_3$), доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), малахита ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), ископаемых углей, нефти, природного газа и т. д. Как простое вещество углерод может существовать в форме *алмаза*, *графита*, *карбина*, *аморфного углерода* (древесный уголь, активированный уголь), *фуллерена* и *графена*.

Кристаллы *алмаза* образованы атомами в состоянии sp^3-гибридизации, все связи эквивалентные и очень прочные. Алмаз — самое твердое вещество, найденное в природе; абсолютно не проводит электрический ток.

В *графите* атомы углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации, образуя параллельные слои из плоских шестиугольников. Внутри слоя атомы связаны гораздо прочнее, чем между слоями, объединенными ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому кристаллы графита имеют слоистую структуру — этим объясняются «пишущие» свойства графита; в отличие от алмаза *графит* хорошо *проводит электрический ток*, но только *в определенных направлениях* (*анизотропия*).

Еще мало изучены структуры *карбина*, в котором присутствуют длинные цепи *sp*-гибридизированных атомов С, *аморфного углерода* (предполагают, что это свежеприготовленная смесь очень мелкодисперсных графита и карбина; иногда эту форму называют древесным или активированным углем), *фуллерена* и *графена*.

Графит представляет собой серую, непрозрачную, жирную на ощупь массу (плотность 2,2 г/см^3), алмаз — бесцветные прозрачные, сильно преломляющие свет кристаллы (плотность 3,5 г/см^3), карбин — кристаллический порошок черного цвета (плотность 1,9 г/см^3). Алмаз при 1800–1850 °С без доступа воздуха превращается в графит. Обратный процесс частично протекает при 3000 °С и давлении $6 \cdot 10^6$–10^7 кПа. (Почему здесь необходимы такие большие давления? Сравните плотности графита и алмаза и вспомните принцип Ле Шателье; см. § 5.4.)

Углерод — важный элемент в составе тканей растений и животных. В живых организмах его содержание колеблется от 1 до 26% живого веса и до 45% сухой массы растений.

По распространенности в земной коре *кремний* (26,6% масс.) следует за кислородом. Он имеет три стабильных изотопа: ^{28}Si (92,97%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). В отличие от углерода кремний в свободном состоянии не встречается в природе. Кремний получают из его соединений путем восстановления. Самые распространенные в природе соединения кремния — оксид кремния(IV) SiO_2 (часто его называют *кремнезёмом*) и соли кремниевых кислот, которые входят в состав таких минералов, как слюда ($KAl_3[Si_3O_{10}](OH,F)_2$), асбест ($(Mg,Fe)_7[Si_8O_{22}](OH)_2$), тальк ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$). В зависимости от условий восстановления может быть получен *кристаллический* (поликристаллический, мультикремний) и *аморфный* кремний. Аморфный кремний[1)] — бурый порошок, кристаллический — светло-серое вещество с металлическим блеском, плотность 2,33 г/см^3, температура плавления 1420 °С, температура кипения 2355 °С. У кремния алмазоподобная структура (sp^3-гибридизация): каждый атом кремния окружен четырьмя такими же атомами, с которыми он связан ковалентно. Аморфный кремний химически более активен, чем кристаллический.

[1)] Аморфный кремний — это обломки кристаллического кремния, а не аллотропная модификация кремния.

§ 14.2. Химические свойства углерода и кремния

Графит и кремний — типичные *восстановители*. При нагревании в условиях избытка воздуха графит (именно этот аллотроп самый доступный) и кремний образуют диоксиды:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$Si + O_2 = SiO_2$$

При недостатке кислорода можно получить монооксиды CO и SiO:

$$2C + O_2 = 2CO$$
$$2Si + O_2 = 2SiO$$

Монооксиды углерода и кремния образуются также при нагревании простых веществ (углерода или кремния) с их диоксидами.

$$C + CO_2 = 2CO \quad (14.1)$$
$$Si + SiO_2 = 2SiO \quad (14.2)$$

Углерод и кремний уже при обычной температуре реагируют с фтором, образуя тетрафториды CF_4 и SiF_4, при нагревании с хлором — CCl_4 и $SiCl_4$. При более сильном нагревании углерод и кремний реагируют с серой и азотом:

$$4C + S_8 = 4CS_2$$
$$2C + N_2 = C_2N_2$$
$$4Si + S_8 = 4SiS_2$$

и даже между собой, образуя *карборунд* — вещество, по твердости близкое к алмазу.

$$Si + C = SiC$$

Обычные кислоты не действуют на углерод и кремний, тогда как концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 окисляют углерод.

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O \quad (14.3)$$
$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2\uparrow + 4NO\uparrow + 2H_2O \quad (14.4)$$

Кремний растворяется в смеси[1] концентрированных *азотной* и *плавиковой кислот*.

$$3Si + 4HNO_3 + 12HF = 3SiF_4 + 4NO + 8H_2O \quad (14.5)$$

Кроме того, кремний растворяется в водных растворах щелочей.

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow \quad (14.6)$$

---

[1] Плавиковая кислота необходима для того, чтобы очищать поверхность кремния от нерастворимой в воде твердой пленки SiO_2; см. реакцию (14.19).

Графит часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов.

$$CuO + C = Cu + CO$$

При нагревании с оксидами активных металлов углерод и кремний *диспропорционируют*, образуя *карбиды* или силициды.

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \quad (14.7)$$

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO \quad (14.8)$$

$$2MgO + 3Si = Mg_2Si + 2SiO \quad (14.9)$$

Активные металлы — более сильные восстановители, чем углерод или кремний, которые при взаимодействии с металлами выступают в качестве *окислителей*.

$$Ca + 2C = CaC_2 \quad (14.10)$$

$$2Mg + Si = Mg_2Si \quad (14.11)$$

§ 14.3. Кислородные соединения углерода и кремния

Оксид углерода(II) и оксид кремния(II). И тот и другой оксид получают путем неполного окисления простых веществ или по реакциям (14.1) и (14.2). Оксиды углерода(II) и кремния(II) CO и SiO не реагируют при обычных условиях ни с кислотами, ни со щелочами. Оксид кремния(II) SiO, в отличие от *угарного газа* CO, малодоступен и очень редко используется.

Оксид углерода(II) CO — ядовитый газ без цвета и запаха, горит голубоватым пламенем, легче воздуха, температура кипения 81,63 К, температура плавления 68,03 К, плохо растворим в воде (2,3 объема CO на 100 объемов H_2O при 293 К).

Оксид CO принято считать *несолеобразующим*, однако при пропускании CO *в расплав щелочи при высоком давлении* образуется соль муравьиной кислоты.

$$CO + KOH = HCOOK \quad (14.12)$$

Отсюда *формально* можно считать CO *ангидридом муравьиной кислоты*, что подтверждается обезвоживанием муравьиной кислоты.

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\,(конц)} CO + H_2O \quad (14.13)$$

Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строение молекулы CO, в которой помимо двойной связи, образованной обобществлением неспаренных электронов атомов C и O, имеется дополнительная связь, образованная по донорно-акцепторному

механизму с участием неподеленной пары электронов кислорода (донорно-акцепторная связь изображена стрелкой):

$$:C\equiv O:$$

В связи с этим молекула CO очень прочная (энергия связи 1076 кДж/моль) и способна вступать в реакции окисления–восстановления только при высоких температурах. При обычных условиях CO *не взаимодействует* с водой, щелочами или кислотами.

На воздухе CO горит голубоватым пламенем.

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

При нагревании оксид углерода(II) восстанавливает металлы из оксидов.

$$FeO + CO = Fe + CO_2\uparrow$$

В присутствии катализатора или под действием облучения CO окисляется хлором, образуя ядовитый газ *фосген*.

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

При взаимодействии с парáми воды идет обратимая реакция с образованием CO_2 и водорода:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad (14.14)$$

при нагревании с водородом при повышенном давлении образуется метиловый спирт.

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad (14.15)$$

Со многими металлами CO образует летучие *карбонилы*.

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

> В молекуле карбонила никеля ковалентная связь Ni–C образуется по донорно-акцепторному механизму, причем электронная плотность смещается от атома углерода к атому никеля. Несмотря на это, степень окисления металла принимают равной 0. При нагревании карбонилы металлов разлагаются на металл и оксид углерода(II), что используют для получения металлов особой чистоты.

В природе оксид углерода(II) практически не встречается. В лаборатории его обычно получают обезвоживанием муравьиной кислоты по реакции (14.13).

Оксид углерода(II) может быть также получен при восстановлении оксида углерода(IV) углеродом (реакция (14.1)) или металлами.

$$Zn + CO_2 = ZnO + CO \qquad (14.16)$$

Оксид углерода(IV), угольная кислота и ее соли. Оксид углерода(IV) (диоксид углерода, углекислый газ) — газ без цвета

и запаха, не поддерживающий дыхания и горения, тяжелее воздуха. Он растворим в воде (88 объемов CO_2 в 100 объемах H_2O при 20 °С). При обычных давлениях твердый диоксид углерода переходит в газообразное состояние (*сублимируется*), минуя жидкое состояние. При обычной температуре под давлением 60 атм переходит в жидкость.

При большой концентрации оксида углерода(IV) в воздухе люди и животные задыхаются. При его концентрации до 3% у человека наблюдается учащенное дыхание, а при более 10% — потеря сознания и даже смерть.

Оксид углерода(IV) — *ангидрид угольной кислоты* H_2CO_3 и обладает всеми свойствами кислотных оксидов (см. § 8.2).

При растворении CO_2 в воде образуется угольная кислота, при этом в растворе существует следующее равновесие:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \overset{K_1}{\rightleftarrows} H^+ + HCO_3^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Угольная кислота очень слабая ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ при 25 °С). Даже такая слабая кислота, как уксусная, намного сильнее угольной кислоты (сравните константы диссоциации этих кислот; см. таблицу 6.4). В свободном виде угольная кислота неизвестна, так как она неустойчива и легко разлагается. Как двухосно́вная кислота она образует средние соли — *карбонаты* и кислые — *гидрокарбонаты*. *Качественная реакция* на эти соли — действие на них сильных кислот, при котором угольная кислота вытесняется и разлагается с выделением CO_2.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$$

Выделяющийся в этих реакциях CO_2 пропускают через известковую воду — выпадает белый нерастворимый осадок. Известковую воду используют также при обнаружении оксида углерода(IV).

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Карбонаты только щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты.

$$\underset{\text{взвесь в воде}}{CaCO_3} + H_2O + \underset{\text{избыток}}{CO_2} = Ca(HCO_3)_2$$

Гидрокарбонаты при нагревании разлагаются на карбонаты, углекислый газ и воду.

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Все карбонаты, кроме карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода.

$$MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow$$

Из солей угольной кислоты наибольшее значение имеет карбонат натрия, или сода; известны различные кристаллогидраты соды: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, из них самый устойчивый $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, который обычно называют *кристаллической содой*. При ее прокаливании получают безводную, или *кальцинированную, соду* Na_2CO_3. Широко используют также *питьевую соду* $NaHCO_3$. Из других солей угольной кислоты важное значение имеют K_2CO_3 и $CaCO_3$.

Основные количества соды получают по аммиачному способу; часто этот способ получения соды называют *методом Сольве*.

Суть этого метода заключается в насыщении концентрированного (точнее, насыщенного) раствора поваренной соли (NaCl) аммиаком *при охлаждении* и последующем пропускании через этот раствор CO_2 под давлением. При этом идут следующие реакции:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Питьевая сода $NaHCO_3$ нерастворима в образующемся холодном *насыщенном* растворе, и ее отделяют фильтрованием. При прокаливании $NaHCO_3$ получают кальцинированную соду (выделяющийся при этом CO_2 возвращают в производственный процесс).

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Раствор, содержащий хлорид аммония, нагревают с известью, при этом выделяется аммиак.

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

Таким образом, в аммиачном способе получения соды единственным «отходом» является хлорид кальция, остающийся в растворе и имеющий ограниченное применение.

Поташ K_2CO_3 нельзя получить по методу Сольве, в основе которого лежит малая растворимость кислой соли $NaHCO_3$ в воде. Гидрокарбонат калия $KHCO_3$ (в отличие от $NaHCO_3$) хорошо растворим, и реакция

$$KCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows KHCO_3 + NH_4Cl$$

полностью обратима (ни один из продуктов не удается удалить из сферы реакции). Поэтому карбонат калия получают действием CO_2 на раствор едкого кали.

$$KOH + CO_2 = KHCO_3$$

$$KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

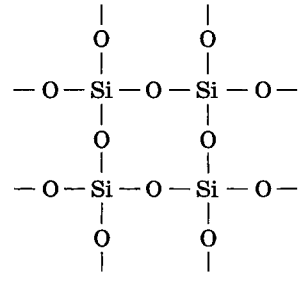
Производство соды — одно из самых крупнотоннажных производств среди технологических процессов получения неорганических веществ; в настоящее время мировое производство соды оценивают в десятки миллионов тонн.

Оксид кремния(IV) и кремниевые кислоты. Оксид кремния(IV) SiO_2 (или кремнезём) — твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700 °С). SiO_2 широко распространен в природе (речной и морской песок, песчанник), встречается в виде кварца, а также минералов кристобалита и тридимита.

При обычных температурах устойчивой модификацией является кварц; с ростом температуры происходят следующие превращения:

$$\text{кварц} \overset{870\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{тридимит} \overset{1470\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{кристобалит} \overset{1728\ ^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \text{расплав} \qquad (14.17)$$

Кремнезём во всех модификациях *не существует в виде мономера*; он всегда «построен» из тетраэдров $[SiO_4]$, образующих бесконечную (полимерную) очень прочную *атомную* решетку.



В кристаллах $(SiO_2)_n$ атомы кремния тетраэдрически окружены четырьмя атомами кислорода, каждый из которых мостиковый. Через этот общий атом кислорода тетраэдры $[SiO_4]$ под разными углами связаны друг с другом, образуя непрерывную трехмерную решетку; взаимное расположение тетраэдров $[SiO_4]$ в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезёма.

В модификациях кремнезёма прочность связей различна. Это влияет на величину углов Si–O–Si и расстояний Si–O, например в различных модификациях кремнезёма валентный угол Si–O–Si изменяется от 120 до 180°. Переходы кварц → тридимит → кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей, что может происходить только при высоких температурах.

Кварц нередко встречается в природе в форме очень хорошо образованных кристаллов, иногда значительной величины. Кристаллы состоят из тетраэдров, расположенных винтообразно в виде спирали вокруг центральной оси. В двух разных кристаллах направление спирали может быть противоположным. Такие кристаллы являются оптическими изомерами. Они по-разному вращают плоскость поляризации света, причем могут быть как право-,

так и левовращающими. Структуры право- и левообращающих кристаллов относятся друг к другу, как предмет и его зеркальное изображение.

Кварц находит применение в науке и технике. Кристаллы кварца часто выращивают искусственно. Некоторые разновидности кварца носят особые названия. Прозрачные бесцветные кристаллы называют *горным хрусталем*. Встречаются и окрашенные разновидности кварца: розовый кварц, фиолетовый (*аметист*), темно-коричневый (дымчатый *топаз*), зеленый (*хризопраз*) и другие. Мелкокристаллическую модификацию кварца с примесями других веществ называют халцедоном. Разновидностями халцедона являются *агат*, *яшма* и другие. Горный хрусталь и окрашенные разновидности кварца используют как драгоценные и полудрагоценные камни.

Тридимит встречается в вулканических породах, однако в очень небольших количествах. Известен тридимит метеоритного происхождения.

Кристобалит в природе иногда встречается в виде мелких кристаллов, включенных в лаву, подобно тридимиту. Тридимит и кристобалит обладают более «рыхлой» структурой, нежели кварц. Так, плотность кристобалита, тридимита и кварца: 2,32; 2,26 и 2,65 г/см^3 соответственно.

Расплав кремнезёма при медленном охлаждении легко образует *аморфное* кварцевое стекло. Кремнезём в виде стекла встречается и в природе. Плотность аморфного стекла 2,20 г/см^3 — ниже, чем у всех кристаллических модификаций кварца. Кварцевое стекло имеет незначительный температурный коэффициент расширения, поэтому из него изготавливают специальную (кварцевую) лабораторную посуду, устойчивую к резким изменениям температуры.

Все модификации кремнезёма практически нерастворимы в воде (при температуре 25 °С растворимость кварца 7, кристобалита 12, тридимита 16, кварцевого стекла 83 мг/л). При обычных условиях на кремнезём действуют лишь растворы щелочей и плавиковая кислота.

$$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O \qquad (14.18)$$

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O \qquad (14.19)$$

Реакция с плавиковой кислотой происходит при травлении стекла.

При *сплавлении* диоксид кремния реагирует с основными оксидами, щелочами (реакция (14.18)) и карбонатами с образованием силикатов.

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3 \qquad (14.20)$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2 \qquad (14.21)$$

Реакции (14.20) и (14.21) лежат в основе промышленных технологий *стекловарения*, а также производства *цемента* (см. ниже).

Так, состав обычного стекла (например, оконного или для изготовления посуды) выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Такое стекло получают сплавлением смеси соды, песка и известняка. Процесс проводят при температуре ~1400 °С до полного удаления газов.

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Для получения специальных сортов огнеупорного и «небьющегося» стекла при варке добавляют оксиды бария, свинца, бора. Для получения цветных стекол вносят также различные добавки: например, оксид кобальта(III) Co_2O_3 дает синий цвет, оксид хрома(III) Cr_2O_3 — зеленый, оксид марганца(IV) MnO_2 — розовый.

Оксид SiO_2 — *ангидрид ряда кремниевых кислот*, состав которых можно выразить общей формулой $xSiO_2 \cdot yH_2O$, где x и y — целые числа:
1) $x = 1$, $y = 1$: $SiO_2 \cdot H_2O = H_2SiO_3$ — метакремниевая кислота;
2) $x = 1$, $y = 2$: $SiO_2 \cdot 2H_2O = H_4SiO_4$ — ортокремниевая кислота;
3) $x = 2$, $y = 1$: $2SiO_2 \cdot H_2O = H_2Si_2O_5$ — двуметакремниевая кислота.

Кислоты, молекулы которых содержат более одной молекулы SiO_2, относятся к поликремниевым.

Самая простая из кремниевых кислот — H_2SiO_3, которую часто называют просто *кремниевой*, а ее соли — *силикатами*. Из силикатов в воде растворимы только силикаты натрия и калия, остальные силикаты — тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества.

Растворы силикатов при стоянии на воздухе мутнеют, так как находящийся в воздухе CO_2 вытесняет кремниевую кислоту из ее солей (H_2SiO_3 слабее угольной кислоты; константа диссоциации H_2SiO_3 по первой ступени $K_1 = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$).

Кремниевая кислота H_2SiO_3 практически нерастворима в воде; это свойство используют как *качественную реакцию* для обнаружения силикат-ионов.

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2SiO_3\downarrow$$

Получают силикаты сплавлением SiO_2 со щелочами или карбонатами (см. выше).

Концентрированные растворы силикатов натрия и калия называют *жидким стеклом*, они имеют сильнощелочную реакцию, поскольку сильно гидролизованы.

$$K_2SiO_3 + H_2O \rightleftarrows 2KOH + H_2SiO_3\downarrow$$

Жидкое стекло используют, например, для изготовления клея, водонепроницаемых тканей.

Цемент очень широко используют в строительстве как вяжущий материал; при смешивании с водой цемент затвердевает. Обычно цемент получают в больших вращающихся печах, где происходит обжиг и размол различных силикатов (при температуре ~1000 °С).

Промышленность производит цементы различных марок. Однако по принципу «схватывания» условно можно выделить два типа

цементов: *обычный* цемент и *портландцемент*. Процесс «схватывания» обычного цемента, состоящего из силиката кальция, происходит вследствие образования карбоната кальция при взаимодействии с углекислым газом воздуха.

$$CaO \cdot SiO_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2SiO_3\downarrow$$

При схватывании портландцемента углекислота не участвует в процессе, а происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов.

$$Ca_3SiO_5 + H_2O = Ca_2SiO_4 + Ca(OH)_2$$
$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O\downarrow$$

§ 14.4. Карбиды и силициды

Соединения углерода и кремния с металлами *карбиды* и *силициды* могут быть получены по реакциям (14.7) – (14.11); силициды получают также взаимодействием кремния с гидридами металлов, например:

$$2CaH_2 + Si = Ca_2Si + 2H_2\uparrow$$

Все эти реакции протекают при высоких температурах. Среди карбидов выделяют так называемые метаниды и ацетилениды. Первые рассматривают как производные метана, содержащие углерод в степени окисления –4 (Be_2C, Al_4C_3), вторые — как производные ацетилена, где степень окисления углерода –1 (Li_2C_2, Ag_2C_2, Cu_2C_2, CaC_2). Ацетилениды серебра и меди(I) могут быть легко получены при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди(I) (см. гл. 17). Большинство метанидов и ацетиленидов активно реагируют с водой (тем более с кислотами), выделяя соответствующие углеводороды.

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$
$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4$$
$$Ag_2C_2 + 2HCl = 2AgCl\downarrow + C_2H_2$$

В отличие от карбидов, с водой и кислотами взаимодействуют лишь силициды щелочных или щелочноземельных металлов, выделяя водородное соединение кремния *моносилан* SiH_4, которое чаще всего называют просто *силан*.

$$Ca_2Si + 4HCl = 2CaCl_2 + SiH_4\uparrow$$

Силан — бесцветный газ, имеющий запах плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе, сгорая до SiO_2 и воды.

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O \qquad (14.22)$$

Щелочи очень легко реагируют с силаном.

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$$

Вода также гидролизует силан, но значительно медленнее.

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2\uparrow \qquad (14.23)$$

При нагревании выше 400 °С без доступа воздуха силан распадается на кремний и водород (один из способов получения чистого кремния).

$$SiH_4 = Si + 2H_2\uparrow$$

Кроме моносилана SiH_4 известны также *дисилан* Si_2H_6, *трисилан* Si_3H_8, *тетрасилан* Si_4H_{10} и т. д. В индивидуальном состоянии в ряду силанов выделены соединения лишь до Si_6H_{14} включительно. Гомологическому ряду силанов отвечает общая формула Si_nH_{2n+2}. Подобно алканам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газы, следующие — жидкости. Химическая активность силанов и углеводородов (алканов) различна: в противоположность достаточно инертным алканам силаны весьма реакционноспособны (реакции (14.22) и (14.23)). Это объясняется меньшим по сравнению с углеродом сродством кремния к водороду и очень большим сродством кремния к кислороду. К тому же связи Si–Si менее прочные, чем связи C–C. В отличие от связи C–H связь Si–H имеет более ионный характер. В таблице 14.1 приведены соответствующие энергии связей. Малой прочностью связи Si–Si обусловлена ограниченность гомологического ряда силанов.

Таблица 14.1

Энергии связей Si–Э и C–Э

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
Si–H	334	C–H	410
Si–Si	213	C–C	347
Si–O	443	C–O	357
Si–C	313	C–Si	313

Среди карбидов и силицидов особое место занимает *карборунд* SiC, который можно назвать как карбидом кремния, так и силицидом углерода. Благодаря алмазоподобной структуре карборунд имеет высокую температуру плавления; его твердость близка к твердости алмаза. Химически SiC очень стоек.

§ 14.5. Некоторые замечания о подгруппе германия

Германий Ge, олово Sn и свинец Pb — полные электронные аналоги. Как у типичных элементов IV группы Периодической системы, валентными у них являются ns^2np^2-электроны. В ряду Ge–Sn–Pb уменьшается роль внешней *s*-электронной пары в образовании химических связей (как правило, участвуют уже не четыре, а только два электрона). Так, для германия (подобно углероду и кремнию) характерна степень окисления +4, для свинца только +2; в соединениях олова равновероятны степени окисления как +4, так и +2.

Германий — рассеянный элемент; рудные скопления для него нехарактерны. Он сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Основной минерал олова — *касситерит* SnO_2 (*оловянный камень*), свинца — *галенит* PbS (*свинцовый блеск*). Свинец как конечный продукт радиоактивного распада урана содержится в урановых минералах (см. рис. 2.4).

У простых веществ в ряду Ge–Sn–Pb усиление металлического характера можно отчетливо проследить по изменению их химических свойств. В обычных условиях германий и олово устойчивы на воздухе, в то время как свинец окисляется до оксида PbO.

В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец стоят до водорода, германий — после. Поэтому свинец и олово реагируют с HCl и разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода, германий не реагирует.

Различия в химической природе этих простых веществ особенно наглядно проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении концентрированной HNO_3 германий переходит в германиевую кислоту H_2GeO_3, олово — в оловянную кислоту H_2SnO_3.

$$Э + 4HNO_3 = H_2ЭO_3 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$$

В разбавленной HNO_3 олово ведет себя как металл, образуя нитрат олова(II).

$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Свинец реагирует с HNO_3 любых концентраций как металл, образуя $Pb(NO_3)_2$.

Материал данного параграфа в достаточной мере иллюстрирует целесообразность разделения подгруппы углерода на две: подгруппу углерода и кремния и подгруппу германия.

Задачи с решениями

Задача 86. При взаимодействии углерода с концентрированной серной кислотой выделилось 13,44 л смеси двух газов (н. у.). Рассчитайте массу углерода, вступившего в реакцию.

Решение. Пусть в реакцию

$$C + 2H_2SO_{4(конц)} = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

вступило x моль C, тогда образовалось x моль CO_2 и $2x$ моль SO_2, всего газов $3x$ моль. По условию количество газов в смеси $13{,}44/22{,}4 = 0{,}6 = 3x$, откуда $x = 0{,}2$. Масса углерода $0{,}2 \cdot 12 = 2{,}4$ г.

Ответ. 2,4 г C.

Задача 87. В одной из трех склянок имеется раствор гидроксида натрия, в другой — гидрокарбоната натрия, в третьей — карбоната натрия. Как распознать содержимое каждой склянки? Напишите уравнения реакций.

Решение. Склянка с гидроксидом натрия единственная, где не выделяется газ при добавлении соляной кислоты.

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

(Выделение CO_2 при действии сильных кислот – качественная реакция на карбонаты и гидрокарбонаты.)

Карбонат натрия можно отличить от гидрокарбоната по реакции с раствором хлорида кальция.

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$CaCl_2 + NaHCO_3 \not\rightarrow$$

Задача 88. При полном гидролизе смеси карбидов кальция и алюминия образуется смесь газов, которая в 1,6 раза легче кислорода. Определите массовые доли карбидов в исходной смеси.

Решение. В результате гидролиза образуются метан и ацетилен.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4\uparrow$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Пусть в исходной смеси содержалось x моль Al_4C_3 и y моль CaC_2, тогда в газовой смеси содержится $3x$ моль CH_4 и y моль C_2H_2. Средняя молярная масса газовой смеси:

$$M_{ср} = M(O_2)/1{,}6 = 20 = (3x \cdot 16 + y \cdot 26)/(3x + y)$$

Откуда $y = 2x$.

Массовые доли карбидов в исходной смеси:

$$\omega(Al_4C_3) = 144x/(144x + 64y) \cdot 100\% = 52{,}9\%$$
$$\omega(CaC_2) = 64y/(144x + 64y) \cdot 100\% = 47{,}1\%$$

Ответ. 52,9% Al_4C_3, 47,1% CaC_2.

Задача 89. При взаимодействии сложного вещества А с избытком магния при нагревании образуются два вещества, одно из них — вещество В — под действием соляной кислоты выделяет ядовитый газ С. При сжигании газа С образуются исходное вещество А и вода. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения всех реакций.

Решение. Вещество А — оксид кремния SiO_2. При взаимодействии SiO_2 с магнием сначала образуется кремний, который реагирует с избытком магния и образует силицид кремния Mg_2Si (вещество В).

$$SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$$

Силицид магния легко гидролизуется с образованием ядовитого газа силана SiH_4 (вещество С).

$$Mg_2Si + 4HCl = SiH_4\uparrow + 2MgCl_2$$

При сгорании силана образуются исходное вещество SiO_2 и вода.

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Задача 90. Смесь кремния и угля массой 5,0 г обработали избытком концентрированного раствора щелочи при нагревании. В результате реакции выделилось 2,8 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю углерода в этой смеси.

Решение. С раствором щелочи реагирует только кремний.

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

$\nu(H_2) = 2{,}8/22{,}4 = 0{,}125$ моль, $\nu(Si) = 0{,}125/2 = 0{,}0625$ моль

$m(Si) = 0{,}0625 \cdot 28 = 1{,}75$ г, $m(C) = 5{,}0 - 1{,}75 = 3{,}25$ г

Массовая доля углерода:

$$\omega(C) = 3{,}25/5{,}0 = 0{,}65, \text{ или } 65\%$$

Ответ. 65% С.

Задача 91. При сплавлении гидроксида натрия и оксида кремния(IV) выделилось 4,5 л водяных паров (измерено при 100 °С и 101 кПа). Какое количество силиката натрия при этом образовалось?

Решение. При сплавлении происходит реакция:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O\uparrow$$

Количество выделившейся воды:

$$\nu(H_2O) = pV/RT = 101 \cdot 4{,}5/(8{,}31 \cdot 373) = 0{,}147 \text{ моль}$$

Образовалось также 0,147 моль Na_2SiO_3.

Ответ. 0,147 моль Na_2SiO_3.

Задачи для самостоятельного решения

571. Напишите не менее трех формул самых важных соединений углерода, относящихся к разным классам неорганических соединений.

572. Почему сильно раскаленный уголь сгорает синим пламенем, а слабо раскаленный — без пламени?

573. Как очистить CO от примесей H_2O и CO_2? Напишите уравнения реакций.

574. Напишите уравнение реакции оксида углерода(II) с оксидом меди(II).

575. Для обнаружения оксида углерода(II) используют его способность восстанавливать металлы. Допишите уравнение окислительно-восстановительной реакции:
$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd + \ldots$

576. Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяют в сухих огнетушителях. Какое превращение происходит с этой солью и как оно связано с противопожарным действием?

577. Один из технических способов получения соды заключается в действии воды и углекислого газа на алюминат натрия. Составьте уравнение реакции.

578. Одна из солей угольной кислоты при нагревании не дает твердого остатка. Какая это соль? Предложите способ ее получения. Напишите уравнение реакции термического разложения.

579. При сжигании в токе кислорода образца стали массой 5 г образовалось 0,1 г углекислого газа. Какова массовая доля углерода в стали?

580. При сжигании антрацита массой 6 кг образовалось 10,6 $м^3$ углекислого газа (н. у.). Рассчитайте массовую долю углерода в антраците.

581. Имеется газовая смесь, состоящая из оксида углерода(II), хлороводорода и оксида серы(IV). Как химическим способом доказать наличие каждого из компонентов в данной смеси?

582. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?
1) $CaCO_3 + BaCO_3 + H_2O$
2) $CO_2 + HCl$
3) $CaC_2 + CO$
Напишите полные уравнения реакций.

583. Как получить в чистом виде гидрокарбонат натрия, используя карбонат кальция, карбонат натрия, пероксид водорода и (при необходимости) катализаторы?

584. Как получить в чистом виде гидрокарбонат аммония, используя карбонат магния, нитрит аммония и водород?

585. Как получить в чистом виде гидрокарбонат калия, используя гидрокарбонат натрия, сульфит калия и гидроксид бария?

586. В трех пробирках находились водные растворы хлорида бария, нитрата меди(II), сульфата алюминия. В каждую пробирку добавили водный раствор карбоната натрия и нагрели. Газ выделился из двух пробирок. Составьте уравнения реакций, принимая во внимание, что при обработке осадков соляной кислотой газ выделился тоже в двух пробирках.

587. После пропускания 1 $м^3$ воздуха (н. у.) через раствор гидроксида бария образовалось 2,64 г осадка. Вычислите объемную долю углекислого газа в воздухе.

588. Через известковую воду пропущен 1 л (н. у.) смеси оксида углерода(II) и оксида углерода(IV). Выпавший при этом осадок был отфильтрован и высушен, масса осадка составила 2,45 г. Установите содержание газов в исходной смеси (в % по объему).

589. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания процессов:

1) $SiO_2 + C \rightarrow$

2) $CaCO_3 + C \rightarrow$

3) $Na_2SO_4 + C \rightarrow$

590. Назовите вещества A, B и C, если известно, что они вступают в реакции, описываемые следующими схемами:

$A + B + H_2O \rightarrow C$

$A + HCl \rightarrow B + \ldots$

$C + HCl \rightarrow B + \ldots$

$A \xrightarrow{t} B + \ldots$

Напишите полные уравнения реакций.

591. При действии гидроксида кальция на раствор соли A образуется осадок B, при действии хлорида кальция на раствор соли A видимых изменений не происходит. Сильные кислоты растворяют вещество A с выделением газа C, не обесцвечивающего раствор перманганата калия. Что из себя представляют вещества A, B и C? Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

592. В пробирке находится смесь карбонатов бария, железа(II) и натрия. Какие операции необходимо совершить, чтобы получить растворы или осадки, в состав одного из которых входят катионы только натрия, в состав другого — катионы только железа(II), в состав третьего — катионы только бария? Напишите уравнения реакций.

593. При кипячении водного раствора питьевой соды образуется водный раствор карбоната натрия. Рассчитайте, какова должна быть массовая доля гидрокарбоната натрия в исходном растворе, чтобы после кипячения получить 5,83%-й раствор карбоната натрия. Потерями воды при кипячении пренебречь.

594. При обработке кислотой 9,92 г смеси карбидов кальция и алюминия образуется 4,48 л смеси газов (н. у.). Определите состав смеси карбидов (в % по массе).

595. После прокаливания смеси карбонатов магния и кальция масса выделившегося газа равна массе твердого остатка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси. Какой объем углекислого газа (н. у.) может быть поглощен 10 г этой смеси, находящейся в воде в виде суспензии?

596. Смесь сульфата бария и углерода массой 30 г прокалили без доступа кислорода при температуре 1200 °С. Полученный после прокаливания продукт обработали избытком соляной кислоты. Масса нерастворившегося осадка составила 1,9 г. Напишите уравнения реакций и определите массовые доли веществ в исходной смеси.

597. К раствору массой 150 г, в котором массовые доли гидроксида натрия и карбоната натрия 1,87 и 2,83% соответственно, добавили некоторое количество гидрокарбоната натрия, при этом массовая доля гидроксида натрия снизилась до 1,05%. Вычислите массовые доли остальных веществ в растворе.

598. При пропускании кислорода над раскаленным углеродом (взят в избытке) получили 232 л газообразных продуктов; объем продуктов измерен при $t = 800$ °С и $p = 101{,}3$ кПа. Плотность полученной смеси газов по водороду 17,2. Рассчитайте количество кислорода, вступившего в реакцию, и состав (в % по объему) образовавшихся газов.

599. Сожгли 4 л газовой смеси, содержащей пропан. Продукты горения пропустили через раствор гидроксида кальция, в результате чего образовалось 16 г карбоната и 25,9 г гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю пропана в газовой смеси.

600. Образец нитрата свинца массой 66,2 г прокалили до постоянной массы. Оставшийся твердый продукт восстановили оксидом углерода(II). Какой объем оксида углерода (при н. у.) потребовался для этого? Сколько образуется осадка, если полученный после восстановления газ пропустить через раствор, содержащий 11,1 г гидроксида кальция?

601. Как из кремнезёма получить кремниевую кислоту?

602. В чем заключается причина резкого различия в свойствах оксида кремния(IV) и оксида углерода(IV)?

603. Напишите уравнение реакции горения простейшего водородного соединения кремния.

604. Карборунд получают прокаливанием песка с избытком угля. Напишите уравнение реакции.

605. Составьте уравнения реакций, по которым из оксида кремния (IV) можно получить растворимые в воде соединения.

606. Напишите формулу летучего соединения кремния, имеющего минимальную плотность по воздуху. Докажите, что соединения кремния с меньшей относительной молекулярной массой нет.

607. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого — слабая кислота, которая растворяет оксид кремния(IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

608. При получении кремния путем восстановления его оксида избытком магния образуется смесь продуктов. Назовите их. Предложите способ выделения чистого кремния из этой смеси.

609. Осуществите цепочку превращений: кремнезём → силицид магния → силан → кремнезём → силикат натрия.

610. Определите объем водорода (н. у.), выделившегося при обработке раствором гидроксида натрия смеси, полученной при сплавлении 6 г магния с 45 г оксида кремния(IV).

611. Завершите уравнения реакций, расставьте коэффициенты и укажите условия протекания этих реакций:

1) $SiO_2 + HF \rightarrow$
2) $Si + KOH \rightarrow$
3) $NO_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow$
4) $SO_2 + Na_2SiO_3 \rightarrow$
5) $NH_4Cl + K_2SiO_3 \rightarrow$

612. Смесь оксида кремния(IV) и карбоната кальция сильно нагрели, масса выделившегося при этом газа в 1,818 раза меньше массы твердого остатка. Масса твердого остатка при промывании водой уменьшилась. Вычислите, во сколько раз число атомов кислорода в исходной смеси больше числа атомов кремния.

Глава 15

ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 15.1. Общая характеристика

Все элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы, а также водород и гелий относятся к *s*-элементам. Кроме водорода и гелия, все эти элементы — *металлы*. Металлы I группы Периодической системы называют *щелочными*, так как они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы Периодической системы, за исключением бериллия и магния, называют *щелочноземельными*. Франций, завершающий I группу, и радий, завершающий II группу, — *радиоактивные элементы*.

Таблица 15.1

Некоторые свойства *s*-металлов[a]

Элемент	Металлический радиус, нм	Ионный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
I группа							
Li	0,152	0,078	5,32	1,0	0,53	181	1347
Na	0,190	0,098	5,14	0,9	0,97	98	883
K	0,227	0,133	4,34	0,8	0,86	64	774
Rb	0,248	0,149	4,18	0,8	1,53	39	688
Cs	0,265	0,165	3,89	0,8	1,87	28	678
II группа							
Be	0,113	0,034	9,32	1,6	1,85	1278	2970
Mg	0,160	0,078	7,65	1,3	1,74	649	1090
Ca	0,197	0,106	6,11	1,0	1,55	839	1484
Sr	0,215	0,127	5,70	1,0	2,54	769	1384
Ba	0,217	0,148	5,21	0,9	3,59	729	1637

[a] ПИ — потенциал (энергия) ионизации; ЭО — электроотрицательность.

Все *s*-металлы имеют на внешней оболочке по одному или по два электрона и могут легко их отдавать, образуя ионы с устойчивой электронной конфигурацией благородных газов. Высокая восстановительная активность этих металлов проявляется в очень низких потенциалах ионизации (ПИ) и небольшой электроотрицательности (ЭО) (табл. 15.1). Сравните потенциалы ионизации щелочных металлов и благородных газов (среди всех элементов у благородных газов самая низкая ЭО и самый высокий ПИ; см. табл. 18.1).

Физические свойства. При обычных условиях *s*-металлы находятся в твердом состоянии, образуя кристаллы с металлической связью. Все металлы I группы имеют *объемноцентрированную кубическую решетку* (ОЦК, см. § 4.4). Для бериллия и магния характерна *гексагональная плотнейшая упаковка* (ГПУ), у кальция и стронция *гранецентрированная кубическая решетка* (ГЦК), у бария *объемноцентрированная кубическая* (ОЦК).

Металлы I группы мягкие и имеют небольшую плотность по сравнению с другими. Литий, натрий и калий *легче воды* и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы II группы тверже и плотнее щелочных. Низкие температуры плавления и кипения *s*-металлов (см. табл. 15.1) объясняются сравнительно слабой металлической связью в кристаллических решетках; энергия связи (в эВ): литий 1,65, натрий 1,11, калий 0,92, рубидий 0,84, цезий 0,79, бериллий 3,36, магний 1,53, кальций 1,85, стронций 1,70, барий 1,87.

Для сравнения энергии связи (в эВ): алюминий 3,38, цинк 1,35, железо 4,31, медь 3,51, серебро 2,94, титан 4,87, молибден 6,82, вольфрам 8,80.

Металлическая связь образуется делокализованными валентными электронами, удерживающими положительные ионы атомов металла вместе (см. § 3.6). Чем больше металлический радиус, тем больше делокализованных электронов, которые распределяются «тонким слоем» между положительными ионами, и тем меньше прочность кристаллической решетки. Этим и объясняются низкие температуры плавления и кипения металлов I и II групп. Температуры плавления и кипения элементов II группы в отличие от щелочных металлов изменяются несистематически, что объясняется различиями кристаллических структур (см. выше).

Распространенность в природе. Все *s*-металлы встречаются в природе только в виде соединений: ископаемые минеральные соли и их залежи (KCl, NaCl, $CaCO_3$ и другие) и ионов в морской воде. Кальций, натрий, калий и магний по распространенности на Земле занимают пятое, шестое, седьмое и восьмое места соответственно. Стронций распространен в умеренных количествах. Содержание остальных

s-металлов в земной коре и океанических водах незначительно. Например, содержание натрия в земной коре 2,3% и в морской воде 1,1%, цезия в земной коре $3 \cdot 10^{-4}$ % и в морской воде $3 \cdot 10^{-8}$ %.

Натрий, цезий и бериллий имеют только по одному стабильному изотопу, литий, калий и рубидий по два: $^{6}_{3}$Li 7,5% и $^{7}_{3}$Li 92,5%; $^{39}_{19}$K 93,26% и $^{41}_{19}$K 6,74%; $^{85}_{37}$Rb 72,17% и $^{87}_{37}$Rb 27,83%. У магния три устойчивых изотопа ($^{24}_{12}$Mg 79,0%, $^{25}_{12}$Mg 10,0% и $^{26}_{12}$Mg 11,0%). У других щелочноземельных металлов число стабильных изотопов больше; главные из них: $^{40}_{20}$Ca 96,94% и $^{44}_{20}$Ca 2,09%; $^{88}_{38}$Sr 82,58%, $^{86}_{38}$Sr 9,86% и $^{87}_{38}$Sr 7,0%; $^{138}_{56}$Ba 71,7%, $^{137}_{56}$Ba 11,23%, $^{136}_{56}$Ba 7,85% и $^{135}_{56}$Ba 6,59%.

§ 15.2. Химические свойства металлов

s-Металлы на свежем разрезе имеют блестящую поверхность, однако при контакте с кислородом воздуха окисляются и быстро тускнеют, поэтому их хранят под слоем керосина (за исключением бериллия и магния, которые образуют на поверхности защитный слой оксида).

Все *s*-металлы горят на воздухе, образуя оксиды и пероксиды: *оксиды* Me_2O (I группа) и MeO (II группа), *пероксиды* Me_2O_2 (I группа) и MeO_2 (II группа), *супероксиды* MeO_2 (I группа) и MeO_4 (II группа).

Например, из металлов I группы только литий горит на воздухе с образованием оксида.

$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

Натрий образует смесь пероксида и супероксида.

$$3Na + 2O_2 = Na_2O_2 + NaO_2$$

Оксиды натрия и калия могут быть получены только при нагревании смеси пероксида с избытком металла в отсутствие кислорода.

$$K_2O_2 + 2K = 2K_2O$$

Все *s*-металлы, за исключением бериллия, соединяются с водородом при нагревании, образуя *гидриды* (см. § 10.2); при взаимодействии с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием образуются *галогениды* (§ 11.2), *сульфиды* (§ 12.3), *нитриды* и *фосфиды* (§ 13.2), *карбиды* и *силициды* (§ 14.4) соответственно.

При взаимодействии щелочных металлов с водой образуется щелочь и выделяется водород. Активность металлов возрастает сверху вниз по группе. Так, литий реагирует с водой относительно медленно.

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow$$

Калий реагирует с водой со взрывом и *горит фиолетовым пламенем* на поверхности воды.

Аналогичным образом изменяется реакционная способность металлов IIA группы. Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой.

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Магний очень медленно реагирует с холодной водой, но бурно с водяным паром. Бериллий практически не реагирует с холодной водой и медленно реагирует не только с горячей водой, но даже с водяным паром.

С кислотами все щелочные металлы реагируют *со взрывом*, поэтому такие реакции не годятся для аудиторной демонстрации и никогда не проводятся на лекциях. Щелочноземельные металлы — все элементы IIA группы, кроме бериллия, также бурно реагируют с кислотами.

Металлы I группы, а также кальций, стронций и барий при взаимодействии с *жидким* аммиаком или при нагревании в *парах* аммиака образуют *амиды* и водород.

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$

Амиды — кристаллические вещества, легко гидролизующиеся с образованием щелочи и аммиака.

$$KNH_2 + H_2O = KOH + NH_3\uparrow$$

Металлы I и II групп (за исключением бериллия) могут взаимодействовать *со спиртами* (см. § 24.1), образуя алкоголяты:

$$HOCH_2{-}CH_2OH + 2Na \longrightarrow NaOCH_2{-}CH_2ONa + H_2\uparrow$$

С *органическими кислотами* эти металлы дают соли, подобные ацетату натрия CH_3COONa. Натриевые соли высших жирных кислот давно нашли применение в мыловарении.

Щелочные и щелочноземельные металлы способны вступать в реакции и со многими другими органическими веществами, образуя так называемые *металлоорганические соединения. Магнийорганические соединения* типа R–Mg–X (R — алкильный или арильный радикал, X — галоген), известные химикам как *реактивы Гриньяра* (см. § 25.2), играют важную роль в органическом синтезе. Реактивы Гриньяра получают при добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке по экзотермической реакции:

$$R{-}X + Mg \rightarrow R{-}Mg{-}X + Q$$

Получение. *s*-Металлы характеризуются низкими величинами электродных потенциалов, почти все эти металлы проявляют сильные восстановительные свойства (см. табл. 8.1). Поэтому электролиз водных растворов солей *s*-металлов не приводит к получе-

нию самих металлов, а лишь к образованию щелочей (см. § 11.3). Свободные *металлы получают электролизом расплавов галогенидов*, чаще всего хлоридов, которые в природе встречаются в виде минеральных залежей.

Для получения *магния* в промышленных масштабах часто используют *морскую воду*. На первой стадии катионы Mg^{2+}, содержащиеся в морской воде, осаждают в виде гидроксида магния:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+}$$

Под действием соляной кислоты гидроксид магния превращают в хлорид магния:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

Полученный раствор хлорида магния выпаривают и прокаливают, а затем расплав $MgCl_2$ подвергают электролизу.

§ 15.3. Соединения *s*-металлов

Выше отмечалось, что *s*-металлы образуют три типа оксидов, которые обладают типичными *основными* свойствами. Оксиды, пероксиды и супероксиды *s*-элементов реагируют с водой, образуя щелочь, например:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

$$BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$$

$$2KO_2 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$$

Гидроксиды щелочных металлов устойчивы к нагреванию, за исключением гидроксида лития, который, как и гидроксиды металлов II группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду.

$$2LiOH = Li_2O + H_2O\uparrow$$

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O\uparrow$$

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O\uparrow$$

Напомним, что оксид кальция CaO часто называют *негашеной известью*, гидроксид $Ca(OH)_2$ — *гашеной известью*. Водный раствор $Ca(OH)_2$ называют *известковой водой*.

Щелочи KOH и NaOH имеют широкое применение; в промышленности их получают *электролизом растворов* хлоридов (см. § 11.3).

При взаимодействии щелочей с кислотами (реакция *нейтрализации*) образуются соли (см. § 9.4; там же см. о взаимодействии щелочей с галогенами, серой, фосфором и кремнием).

Гидриды, сульфиды, нитриды, фосфиды и карбиды *s*-металлов реагируют с водой и кислотами (см. гл. 10–14), например:

$$BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$
$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow \qquad (15.1)$$

Обнаружение некоторых *s*-металлов по окрашиванию пламени. Благодаря низким потенциалам (энергиям) ионизации щелочных и щелочноземельных металлов при внесении металла или его соединения в пламя атомы металла ионизуются, окрашивая пламя в цвет, соответствующий спектральной линии возбужденного атома: *натрий* и его соединения — *желтое* пламя, *калий* и его соединения — *фиолетовое*, *кальций* и его соединения — *кирпично-красное*.

Применение *s*-металлов и их соединений. Мировое производство едкого натра NaOH превышает 30 млн т в год; его используют при изготовления мыла, синтетических моющих средств, в производстве искусственного волокна, при синтезе органических соединений, например фенола. Мировой объем производства соды достигает десятков миллионов тонн в год (см. метод Сольве, § 14.3). Только стекольная промышленность потребляет ежегодно около 10 млн т кальцинированной соды.

Калий — один из незаменимых питательных элементов для растений, и большие количества нитрата калия используются в качестве удобрения. Поташ K_2CO_3 применяется в производствах стекла и жидкого мыла.

Самое важное соединение *кальция* — карбонат $CaCO_3$. Он — главная составная часть известняка, мрамора, мела, а также входит в состав доломита наряду с карбонатом магния $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Ежегодно добывают десятки миллионов тонн известняка; из него производят цемент и другие строительные смеси; известняк используется в производстве стали, карбоната натрия, стекла, а также негашеной извести.

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2\uparrow$$

Наконец, отметим, что многие соединения *s*-металлов (а часто и сами металлы; см. в гл. 20 реакцию Вюрца) применяют в органической химии; например, карбид кальция в больших количествах идет на получение ацетилена (реакция (15.1)).

Обратим особое внимание на то, что четыре *s*-элемента калий, натрий, кальций и магний играют жизненно важную роль в биохимических процессах, протекающих в живых организмах. Все растения и животные содержат эти элементы, поэтому этим элементам посвящены обширные научные исследования в области химии и биологии.

Задачи с решениями

Задача 92. Как можно установить, что при горении металлического натрия образуется не оксид, а пероксид?

Решение. Пероксид натрия, в отличие от оксида, — сильный окислитель. Он окисляет иодиды в кислой среде до иода.

$$Na_2O_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = I_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Оксид натрия реагирует не с NaI, а с H_2SO_4.

$$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$$

Задача 93. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow NaHSO_3$$

Решение. Натрий образуется при электролизе расплава хлорида натрия.

$$2NaCl = 2Na + Cl_2\uparrow$$

Натрий реагирует с водородом:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Гидрид натрия полностью гидролизуется под действием воды.

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$

При пропускании избытка сернистого газа через раствор гидроксида натрия образуется гидросульфит натрия.

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

Задача 94. При действии избытка углекислого газа на 32,9 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 27,58 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, и масса трубки увеличилась на 6,72 г. Установите формулу исходного соединения.

Решение. Из условия задачи ясно, что после пропускания CO_2 над кислородным соединением металла образовался карбонат металла, причем щелочного металла (поскольку карбонаты только щелочных металлов достаточно хорошо растворимы в воде), и выделился кислород. Пусть формула исходного соединения M_xO_y. Уравнения реакций:

$$2M_xO_y + xCO_2 = xM_2CO_3 + (y - 0{,}5x)O_2\uparrow$$

$$M_2CO_3 + BaCl_2 = 2MCl + BaCO_3\downarrow$$

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

Увеличение массы трубки с нагретой медью равно массе прореагировавшего по последней реакции кислорода.

$$\nu(O_2) = 6{,}72/32 = 0{,}21 \text{ моль}$$

По второй реакции

$$\nu(BaCO_3) = 27{,}58/197 = 0{,}14 \text{ моль} = \nu(M_2CO_3)$$

Следовательно, $\nu(M) = 2 \cdot \nu(M_2CO_3) = 0{,}28$ моль. Отношение коэффициентов в уравнении реакции равно отношению количеств веществ (в молях), поэтому из первого уравнения следует

$$x/(y - 0{,}5x) = 0{,}14/0{,}21$$

Откуда $x : y = 1 : 2$. Простейшая формула кислородного соединения MO_2.

$\nu(MO_2) = \nu(M) = 0{,}28$ моль, и молярная масса кислородного соединения равна:

$$M(MO_2) = 39{,}2/0{,}28 = 117{,}5 \text{ г/моль}$$

а молярная масса металла:

$$M(M) = 117{,}5 - 32 = 85{,}5 \text{ г/моль}$$

Этот металл — рубидий Rb. Искомая формула RbO_2.

Ответ. RbO_2.

Задача 95. При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

Решение. Поскольку металл двухвалентен, его реакция с водой описывается уравнением

$$Me + 2H_2O = Me(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Согласно уравнению реакции

$$\nu(M) = \nu(H_2) = 3{,}36/22{,}4 = 0{,}15 \text{ моль}$$

Отсюда молярная масса металла

$$M(M) = m/\nu = 6{,}0/0{,}15 = 40 \text{ г/моль}$$

Этот металл — кальций.

Ответ. Кальций.

Задача 96. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$Mg \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow (CH_3COO)_2Mg$$

Решение. Магний растворяется в разбавленной серной кислоте.

$$Mg + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2\uparrow$$

Сульфат магния вступает в обменную реакцию в водном растворе с нитратом бария.

$$MgSO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_4\downarrow + Mg(NO_3)_2$$

При сильном прокаливании нитрат магния разлагается.

$$2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Оксид магния — типичный основный оксид. Он растворяется в уксусной кислоте.

$$MgO + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Mg + H_2O$$

Задача 97. Имеется смесь кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением компонентов 1 : 3 : 4 (в порядке перечисления). Какой объем воды может вступить в химическое взаимодействие с 35 г такой смеси?

Решение. Пусть в исходной смеси содержалось x моль Ca, тогда $\nu(CaO) = 3x$, $\nu(CaC_2) = 4x$. Общая масса смеси:

$$40 \cdot x + 56 \cdot 3x + 64 \cdot 4x = 35$$

Откуда $x = 0{,}0754$ моль. При взаимодействии данной смеси с водой происходят следующие реакции:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

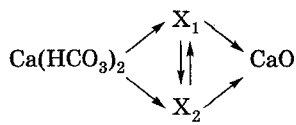
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

В первую реакцию вступает $2x$ моль H_2O, во вторую $3x$ моль H_2O, в третью $2 \cdot 4x = 8x$ моль H_2O; всего в реакциях участвует $13x = 13 \cdot 0{,}0754 = 0{,}980$ моль H_2O. Масса прореагировавшей воды $0{,}980 \cdot 18 = 17{,}6$ г, объем этой воды 17,6 г / 1 г/мл = 17,6 мл.

Ответ. 17,6 мл H_2O.

Задача 98. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме (каждая стрелка обозначает одно уравнение реакции):



Определите неизвестные вещества.

Решение. Оксид кальция может образоваться при разложении кислородсодержащих солей кальция, например карбоната и нитрата, поэтому $X_1 = CaCO_3$, $X_2 = Ca(NO_3)_2$. Карбонат кальция образуется при нейтрализации гидрокарбоната кальция щелочью.

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Нитрат кальция получается при действии азотной кислоты на карбонат и гидрокарбонат кальция.

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Термическое разложение карбоната и нитрата кальция протекает по уравнениям:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow$$

$$2Ca(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому его можно получить из нитрата кальция по обменной реакции с растворимым карбонатом:

$$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaNO_3$$

Ответ. $X_1 = CaCO_3$, $X_2 = Ca(NO_3)_2$.

Задачи для самостоятельного решения

613. Напишите уравнение реакции между оксидом элемента II группы и оксидом элемента 3-го периода.

614. Почему нельзя тушить горящий магний углекислотным огнетушителем?

615. Напишите уравнение химической реакции, подтверждающей, что калий — более активный металл, чем натрий.

616. Напишите уравнение реакции, подтверждающей основные свойства гидроксида магния.

617. Как из негашеной извести получить хлорид кальция и нитрат кальция? Напишите уравнения реакций.

618. Как можно получить из карбоната бария нитрат бария, из нитрата бария — карбонат бария?

619. Напишите уравнения реакций, при которых:
а) атомы кальция превращаются в ионы кальция;
б) ионы кальция превращаются в атомы кальция.

620. Серебристо-белое легкое простое вещество A, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует с водой при нагревании; при этом образуются два вещества — простое и сложное B. Вещество B реагирует с кислотой C, образуя соль, раствор которой при добавлении хлорида бария дает белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах. Назовите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

621. Какое количество гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5%-го раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

622. Для растворения 4 г оксида двухвалентного элемента потребовалось 25 г 29,2%-й соляной кислоты. Оксид какого элемента был взят?

623. Напишите структурные формулы дигидрофосфата кальция и гидрокарбоната кальция.

624. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:
карбонат кальция → оксид кальция → гидроксид кальция →
→ карбонат кальция → нитрат кальция.

625. В склянках без этикеток находятся сода, мел, гипс и сульфат натрия. Как с помощью воды и азотной кислоты можно распознать эти вещества?

626. Объясните, почему гидроксид магния растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Изменится ли результат, если вместо хлорида аммония взять сульфат или нитрат?

627. 25 г питьевой соды прокалили, остаток растворили в 200 г воды. Вычислите массовую долю соли в растворе.

628. При электролизе расплава 8 г некоторого вещества на аноде выделилось 11,2 л водорода. Что это было за вещество?

629. Два стакана одинаковой массы, в одном из которых находится 100 г 18,3%-й соляной кислоты, а в другом — 100 г 16%-го раствора сульфата меди(II), поместили на две чаши весов. К соляной кислоте добавили 2,0 г карбоната кальция. Вычислите массу железа, которую нужно добавить в другой стакан, чтобы весы уравновесились.

630. При прокаливании нитрата щелочного металла был получен твердый остаток, масса которого составила 21,74% исходной массы нитрата. Установите состав нитрата.

631. Соль состава $MgCO_3 \cdot xH_2O$ прокаливали до прекращения выделения газов. Последние были пропущены через промывные склянки с концентрированной серной кислотой и известковой водой. Масса первой склянки увеличилась на 1,8 г, а во второй выпало 2,00 г осадка. Определите состав исходного кристаллогидрата и его массу.

632. К 250 мл 0,1 М раствора нитрата магния добавлено 194 мл 4,3%-го раствора гидроксида бария (плотность 1,03 г/мл). Определите молярные концентрации соединений в растворе, если суммарный объем раствора после отделения осадка уменьшился на 4 мл.

633. При взаимодействии соляной кислоты со смесью магния и карбоната магния выделилось 11,2 л смеси газов (при н. у.). После сжигания газа и конденсации водяных паров объем газа уменьшился до 4,48 л. Определите массовую долю магния (как элемента) в смеси.

634. Имея в распоряжении только воду, мел и поваренную соль, получите не менее 10 различных неорганических соединений в чистом виде (выбор реакций не ограничен).

635. Напишите уравнение реакции нитрата свинца(II) с магнием, взятым в избытке, при нагревании. Составьте электронные схемы, расставьте коэффициенты.

636. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $Li_3N + HCl \rightarrow$
2) $KH + H_2O \rightarrow$
3) $CaC_2 + HNO_3 \rightarrow$
4) $BaSO_4 + C \rightarrow$
5) $MgCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
6) $CaCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$
7) $Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow$
8) $Na_2O_2 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$

637. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) магний и серная кислота;
2) ацетат калия и гидроксид натрия;
3) гидрокарбонат калия и гидроксид кальция;
4) карбонат бария и углерод.

Напишите уравнения реакций, укажите условия, в которых они протекают.

638. При сжигании 0,896 л (н. у.) смеси CO и CO_2 в избытке кислорода было израсходовано 0,112 л кислорода. По окончании горения газовая смесь продуктов была пропущена через раствор, содержащий 2,96 г гашеной извести. Определите состав исходной газовой смеси (в % по объему), а также состав и массу образовавшейся соли в растворе.

639. Смесь массой 100 г с молярным соотношением карбоната кальция, гидрокарбоната кальция и нитрата кальция 1 : 2 : 3 (в порядке перечисления). Какой объем при 1200 °C и нормальном давлении займут газообразные продукты разложения этой смеси?

640. Прокалили 31,1 г смеси карбоната и гидроксида кальция. Для полного поглощения газообразных (н. у.) продуктов прокаливания требуется минимально 90 г раствора гидроксида калия. При этом гидроксид калия прореагировал полностью и образовался 20,24%-й раствор продукта реакции. Определите состав исходной смеси и раствора гидроксида калия (в массовых долях).

641. При нагревании навески твердого вещества A образуются 0,6 г твердого вещества B и газ C. Вещество B растворили в воде, при этом образовался раствор, содержащий 0,96 г вещества D. Газ C пропустили через избыток раствора вещества E, в результате чего образовалось 6,52 г вещества F. При взаимодействии последнего в водном растворе с D образуется смесь веществ A и E. Определите вещества A–F.

642. Нитрат калия можно получить осторожным растворением гидрокарбоната калия в точно рассчитанном количестве 20%-й

азотной кислоты и последующим охлаждением образующегося раствора. Вычислите выход соли (в % от теоретического), выпадающей в виде кристаллов при охлаждении раствора, если после охлаждения массовая доля соли в насыщенном растворе 24%.

643. При прокаливании смеси, содержащей равные количества (число молей) сульфата, нитрата и карбоната неизвестного металла, масса смеси уменьшилась на 46,4 г. Определите формулы трех указанных солей и их массы в смеси, если смесь не содержит примесей, содержание в ней металла составляет 30% по массе.

644. Для растворения 1,26 г сплава магния с алюминием использовано 35 мл 19,6%-й серной кислоты (плотность 1,14 г/мл). Избыток серной кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с концентрацией 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (при н. у.), выделившегося при растворении сплава.

645. При действии избытка углекислого газа на 8,7 г неизвестного соединения металла с кислородом образовалось твердое вещество А и выделился газ В. Вещество А растворили в воде и добавили избыток раствора нитрата бария, при этом выпало 9,85 г осадка. Газ В пропустили через трубку с раскаленной медью, масса трубки увеличилась на 4,00 г. Установите формулу исходного соединения.

646. Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка меньше массы исходной смеси в 1,775 раза. К этому остатку добавили в 10 раз большую массу 5%-го раствора серной кислоты. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.

647. Смесь равных количеств гидроксида и карбоната металла, имеющего в этих соединениях степень окисления +2, прокалили. Масса твердого остатка больше массы образовавшейся воды в 17 раз. К получившемуся твердому остатку добавили 9,8%-й раствор серной кислоты. Выяснилось, что надосадочная жидкость представляет собой воду. Во сколько раз масса добавленной кислоты больше массы твердого остатка?

648. При обработке водой смеси гидрида и нитрида одного металла (степень окисления металла +2) с равными массовыми долями компонентов образовалась газовая смесь, плотность которой по водороду 2,658. Установите, какой металл входил в состав исходных соединений.

Глава 16

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ

§ 16.1. Общая характеристика

В главной подгруппе III группы Периодической системы **алюминий** можно считать главным элементом. Свойства его аналогов *галлия*, *индия* и *таллия* напоминают свойства алюминия, поскольку все эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня ns^2np^1 и могут проявлять степень окисления +3 (табл. 16.1).

С увеличением атомной массы усиливаются металлические свойства этих элементов. Бор — *неметалл*, остальные элементы подгруппы алюминия — металлы. Бор по свойствам значительно отличается от остальных элементов (см. табл. 16.2 — большая энергии связи, высокие $t_{пл}$ и $t_{кип}$) и больше похож на углерод и кремний. Остальные элементы этой подгруппы — легкоплавкие металлы, индий In и таллий Tl очень мягкие.

Таблица 16.1

Электронное строение и некоторые характеристики атомов элементов главной подгруппы III группы Периодической системы[a]

Атомный номер	Элемент и его символ	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Степени окисления
5	Бор B	$[He]2s^22p^1$	0,083	8,3	2,0	+3
13	Алюминий Al	$[Ne]3s^23p^1$	0,121	6,0	1,5	+3
31	Галлий Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	0,122	6,0	1,6	+1, +3
49	Индий In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	0,142	5,8	1,7	+1, +3
81	Таллий Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	0,145	6,1	1,8	+1, +3

[a] ПИ — потенциал (энергия) ионизации,
ЭО — электроотрицательность

Таблица 16.2

Физические свойства элементов главной подгруппы III группы Периодической системы

Элемент	Энергия связи, эВ	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
B	5,83	2,34	2300	3658
Al	3,38	2,70	660	2467
Ga	2,87	5,91	29,8	2227
In	2,52	7,30	156	2080
Tl	1,89	11,85	304	1457

Все элементы III группы проявляют валентность III, но с увеличением атомного номера элемента более характерна валентность I (Tl преимущественно одновалентен).

В ряду B–Al–Ga–In–Tl кислотность гидроксидов $R(OH)_3$ уменьшается, основность увеличивается: H_3BO_3 — кислота, $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ — амфотерные основания, $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$ — типичные основания. TlOH — сильное основание.

Далее мы рассмотрим свойства только двух элементов: подробно алюминия — типичного представителя *p*-металлов (который широко применяется на практике) и в общих чертах бора — представителя «полуметаллов» (бор проявляет аномальные свойства по сравнению с другими элементами этой подгруппы).

Распространенность в природе. Алюминий — *самый распространенный металл* на Земле (3-е место среди всех элементов; 8% массы земной коры). В виде свободного металла алюминий в природе не встречается; он входит в состав *глинозёмов* (оксид Al_2O_3) и *бокситов* ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$). Кроме того, алюминий содержится в силикатных породах — *глины*, *слюды* и *полевые шпаты*.

Содержание бора в земной коре всего 0,001%. Его важный природный минерал — *бура* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Алюминий имеет единственный стабильный изотоп $^{27}_{13}Al$, бор — два изотопа: 19,9% $^{10}_{5}B$ и 80,1% $^{11}_{5}B$.

§ 16.2. Физические и химические свойства алюминия и бора

Физические свойства. Алюминий в свободном виде — серебристо-белый металл с высокой *тепло-* и *электропроводностью*. Алюминий имеет небольшую плотность — примерно втрое меньше, чем у железа или меди (см. табл. 17.2); это прочный металл.

Бор существует в нескольких аллотропных модификациях. Аморфный бор — бурый порошок, кристаллический бор — темно-серое вещество с металлическим блеском. По твердости кристаллический бор занимает второе место (после алмаза) среди всех веществ. При комнатной температуре бор плохо проводит электрический ток; как и кремний, бор обладает полупроводниковыми свойствами.

Химические свойства. Поверхность металлического алюминия обычно покрыта прочной пленкой оксида Al_2O_3, которая предохраняет металл от взаимодействия с окружающей средой. Если пленку оксида удалить, металл может энергично реагировать с водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

В виде стружек или порошка алюминий ярко горит на воздухе с выделением большого количества теплоты.

$$2Al + {}^3/_2\,O_2 = Al_2O_3 + 1676\ кДж$$

Это обстоятельство используется для получения ряда металлов из их оксидов методом *алюмотермии*. Так назвали восстановление порошкообразным алюминием тех металлов, у которых теплоты образования оксидов меньше теплоты образования Al_2O_3, например:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 + 539\ кДж$$

Бор, в отличие от алюминия, *химически инертен* (особенно кристаллический). Так, с кислородом он реагирует только при высоких температурах (> 700 °С) с образованием *борного ангидрида* B_2O_3.

$$2B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

С водой бор не реагирует ни при каких условиях. При еще более высокой температуре (> 1200 °С) он взаимодействует с азотом, давая *нитрид бора* (служит для изготовления огнеупорных материалов).

$$2B + N_2 = 2BN.$$

Бор реагирует при комнатной температуре лишь с фтором, реакции с хлором и бромом протекают только при сильном нагревании (при 400 и 600 °С соответственно); во всех этих случаях образуются *тригалогениды* $BHal_3$ — дымящие на воздухе летучие жидкости, легко гидролизующиеся водой.

$$2B + 3Hal_2 = 2BHal_3$$

В результате гидролиза образуется *орто*борная (борная) кислота H_3BO_3.

$$BHal_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HHal$$

В отличие от бора алюминий уже при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами (см. § 11.2), образуя *галоге-*

ниды. При нагревании он взаимодействует с серой (200 °С), азотом (800 °С), фосфором (500 °С) и углеродом (2000 °С).

$$2Al + 3S = Al_2S_3 \text{ (сульфид алюминия)}$$

$$2Al + N_2 = 2AlN \text{ (нитрид алюминия)}$$

$$Al + P = AlP \text{ (фосфид алюминия)}$$

$$4Al + 3C = Al_4C_3 \text{ (карбид алюминия)}$$

Все эти соединения полностью гидролизуются с образованием гидроксида алюминия и сероводорода, аммиака, фосфина и метана соответственно.

Алюминий легко растворяется в *соляной кислоте* любой концентрации.

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

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. При *нагревании* алюминий способен восстанавливать эти кислоты без выделения водорода.

$$2Al + 6H_2SO_{4(конц)} = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$Al + 6HNO_{3(конц)} = Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

В *разбавленной серной кислоте* алюминий растворяется с выделением водорода.

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

В *разбавленной азотной кислоте* реакция идет с выделением оксида азота(II).

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Алюминий растворяется в растворах *щелочей* и *карбонатов* щелочных металлов с образованием *тетрагидроксоалюминатов*.

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Кислоты-неокислители не реагируют с бором, и только концентрированная HNO_3 окисляет бор до борной кислоты.

$$B + HNO_{3(конц)} + H_2O = H_3BO_3 + NO\uparrow$$

§ 16.3. Получение и применение бора и алюминия

Получение бора. Промышленное получение бора основано на обработке буры серной кислотой.

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 = 4H_3BO_3\downarrow + Na_2SO_4 + 5H_2O$$

Кристаллы H_3BO_3 отфильтровывают и прокаливают.

$$2H_3BO_3 \overset{t}{=} B_2O_3 + 3H_2O$$

Аморфный бор получают восстановлением оксида бора магнием.

$$B_2O_3 + 3Mg \overset{t}{=} 3MgO + 2B$$

Бор широко используют в качестве компонента коррозионностойких и жаропрочных сплавов, в производстве специальных сортов стекла, эмалей. В последние годы получены новые керамические материалы на основе карбида бора; изделия из них обладают большой износостойкостью.

Получение алюминия. Впервые металлический алюминий был получен химическим путем немецким химиком Ф. Вёлером в 1821 г. (восстановлением из хлорида алюминия металлическим калием при нагревании).

В 1854 г. французский ученый Сент-Клер Девиль предложил электрохимический способ получения алюминия, в котором двойной хлорид алюминия-натрия восстанавливается натрием. По способу Девиля с 1855 по 1890 г. было получено всего 200 т алюминия, а за оставшиеся до конца XIX в. 10 лет выплавка алюминия (уже по новому способу) составила 28 000 т; в 1930 г. производство алюминия только в нашей стране составило несколько миллионов тонн.

Новый способ получения алюминия был предложен в 1886 г. американским химиком Ч. Холлом. Этот способ заключается в электролизе Al_2O_3, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6. Эта технология применяется до настоящего времени.

Основным сырьем для производства алюминия служат *бокситы* (гидратированный оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, загрязненный, как правило, примесями SiO_2, Fe_2O_3, $CaCO_3$); *нефелины* ($KNa_3[AlSiO_4]_4$ или $^3/_2[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \cdot {}^1/_2[K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$); *алуниты* ($KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$); *каолины* ($Al_2[(Si_2O_5)(OH)_4]$) и *глинозёмы* (нестехиометрическая смесь Al_2O_3 с оксидами K, Na, Mg).

В промышленности алюминий получают электролизом раствора чистого Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2 при температуре ~950 °C. Для понижения рабочей температуры расплава в криолит добавляют CaF_2, благодаря чему в электролитической ванне можно поддерживать температуру не выше 1000 °C.

При переработке руды ее прежде всего очищают от примесей, затем оксид алюминия тщательно обезвоживают.

Электролиз водных растворов соединений алюминия невозможен, так как ион Al^{3+} более активен, чем ион H_3O^+; из водных растворов соединений алюминия на катоде выделяется водород.

Электролиз проводят в стальных электролитических ваннах, у которых имеется внешняя теплоизоляция и внутренняя футеровка из огнеупорного кирпича (рис. 16.1). Внутри электролитическая ванна выложена графитовыми блоками, так как расплавленные фториды растворяют обычную огнеупорную футеровку при высокой температуре. Графитовые блоки в основании ванны вместе с расплавленным алюминием служат катодом; аноды — угольные стержни, смонтированные таким образом, чтобы они могли опускаться по мере сгорания (окисление анодов происходит с образованием CO и CO_2).

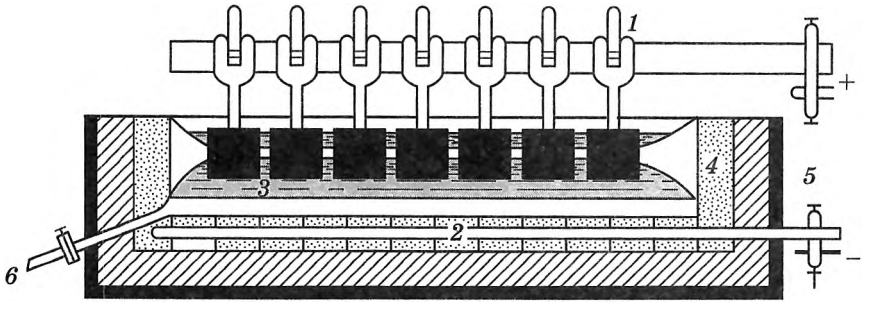


Рис. 16.1. Электролитическая ванна для получения алюминия из Al_2O_3 в расплавленном криолите: *1* — анод из угольных стержней; *2* — катод из угольных блоков и расплавленного металлического алюминия; *3* — раствор оксида алюминия в расплаве криолита; *4* — термоизоляция из огнеупорного кирпича; *5* — металлический каркас; *6* — сток расплавленного алюминия

Прежде всего в электролизер загружают криолит и фторид кальция. После их плавления от тепла, которое выделяется при пропускании электрического тока, добавляют чистый Al_2O_3.

Относительно электролитических процессов в расплаве криолит–оксид алюминия–фторид кальция (в расплаве присутствуют ионы Al^{3+}, Na^+, $[AlF_6]^{3-}$, F^-, O^{2-}) существует несколько гипотез, однако чаще всего считают, что при электролизе из всех компонентов расплава в первую очередь разлагается оксид алюминия.

Процессы, протекающие при электролизе расплава Al_2O_3, описаны в § 8.5. Выделяющийся на аноде кислород окисляет угольные стержни, именно поэтому конструкция электролитической ванны такова, что аноды можно опускать по мере их сгорания. Аноды приходится заменять на новые каждые 20–30 дней.

В этом процессе потребляется большое количество электрической энергии. В нем используется постоянный ток силой более 100 000 А при напряжении порядка 5 В. Для получения 1 т алюминия расходуется 13–17 тыс. киловатт-часов энергии. Такой про-

цесс экономически оправдан только при наличии дешевой электроэнергии, например от гидростанции. В России для производства алюминия имеются все условия, особенно в Сибири, — дешевая электроэнергия и большие запасы нефелиновых руд.

Применение алюминия. Алюминий применяется во многих областях. Он широко используется в транспортном машиностроении, например в самолетах, судах и автомобилях. В химической промышленности алюминий используется в качестве восстановителя, в строительной промышленности — для изготовления оконных рам и дверей, в пищевой промышленности — для изготовления упаковочных материалов. В быту широко применяется алюминиевая кухонная посуда и фольга для хранения пищевых продуктов.

Разнообразные применения алюминия обусловлены его физическими и химическими свойствами, которыми он выгодно отличается от других материалов.

1. Алюминий — легкий, но прочный материал. *Отношение прочности к массе у алюминиевых сплавов выше, чем у любых других технических сплавов.*
2. Алюминий хорошо поддается механической обработке. Он имеет высокую ковкость и тягучесть; его можно прокатывать, вытягивать в проволоку, прессовать или штамповать, придавая изделиям любую форму.
3. Алюминий устойчив к коррозии. При взаимодействии с воздухом на поверхности алюминия и его сплавов образуется тонкий прочный слой оксида алюминия Al_2O_3. Он изолирует металл от соприкосновения с кислородом воздуха и препятствует дальнейшему окислению.
4. Алюминий — прекрасный проводник электрического тока и обладает высокой теплопроводностью. Из алюминия изготавливают теплообменники для технологических аппаратов в химической, нефтяной и других отраслей промышленности.
5. Поверхность алюминия обладает высокой отражательной способностью. Способность хорошо отражать лучистую энергию позволяет использовать алюминий для изготовления кровельных материалов, эффективно изолирующих здания в жарких странах от перегревания. Алюминиевую фольгу благодаря этим же свойствам используют для создания помех при радиолокации.
6. Алюминий — немагнитный материал, и это позволяет использовать его для изготовления навигационного оборудования.
7. Наличие у алюминия хороших восстановительных свойств позволяет использовать его в качестве восстановителя в химической и сталелитейной промышленности.
8. Отсутствие у алюминия токсичных свойств позволяет использовать его при изготовлении оборудования для пищевой и пивоваренной промышленности, а также материалов для упаковки пищевых продуктов.

Алюминий легко образует сплавы с другими металлами. Сплавы алюминия обычно содержат медь, магний, никель и цинк. Медь, никель и цинк повышают прочность изделий из алюминиевых сплавов и их твердость, магний улучшает коррозионную устойчивость. Сплавы алюминия: *дюралюмин* (дюраль) Al 95%; Cu 4%; (Mg, Fe, Si) 1% и *магналий* (альмаг) Al 83%; Mg 15%; Ca 2%.

§ 16.4. Соединения бора и алюминия и их свойства

Оксиды. В лаборатории оксид алюминия получают при сжигании порошка алюминия в кислороде или при прокаливании его гидроксида.

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Оксид алюминия, будучи *амфотерным*, может реагировать не только с кислотами, но и со щелочами (см. § 9.3):

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$$

а также с карбонатами щелочных металлов при сплавлении, образуя *метаалюминаты*:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

и с кислыми солями:

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Подобно другим растворимым оксидам *неметаллических* элементов, оксид бора(III) — *кислотный* оксид. Он медленно реагирует с водой, образуя очень *слабую* борную кислоту ($K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-14}$).

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

При охлаждении борная кислота осаждается в виде хлопьевидных белых кристаллов.

Гидроксиды. Гидроксид алюминия — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия щелочами или гидроксидом аммония. В первом случае необходимо избегать избытка щелочи, поскольку в противном случае гидроксид алюминия растворится с образованием комплексных *тетрагидроксоалюминатов* $[Al(OH)_4]^-$, например:

$$AlBr_3 + 3KOH = Al(OH)_3\downarrow + 3KBr$$

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH)_4]$$

Заметим, что на самом деле в последней реакции образуются *тетрагидроксодиакваалюминат*-ионы $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, однако

в уравнении реакции обычно записывают упрощенную формулу $[Al(OH)_4]^-$. Даже при слабом подкислении тетрагидроксоалюминаты разрушаются, например:

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$$

Гидроксид бора — белые кристаллы, растворимые в воде, обладающие свойствами кислоты (см. выше). В лабораторных условиях его получают действием соляной или серной кислоты на раствор буры (см. § 16.3).

Соли алюминия и галогениды бора. Из гидроксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизованы.

Многие соли алюминия имеют практическое значение. Так, например, безводный $AlCl_3$ применяют в качестве катализатора при получении толуола по реакции Фриделя–Крафтса. Широко используются *двойные соли* алюминия — *квасцы*, имеющие общую формулу $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Здесь M^I — однозарядный ион Na^+, K^+ или NH_4^+. При растворении квасцов, например калиевых, они образуют простые ионы K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-}.

Галогениды бора можно рассматривать как кислоты Льюиса (см. § 9.5), которые могут реагировать с основаниями Льюиса (например, аммиаком).

$$BCl_3 + NH_3 = Cl_3B{-}NH_3$$

При взаимодействии с водой $BHal_3$ полностью гидролизуются (см. выше).

Задачи с решениями

Задача 99. В одной пробирке находится раствор хлорида магния, в другой — хлорида алюминия. С помощью какого одного реактива можно установить, в каких пробирках находятся эти соли?

Решение. Алюминий отличается от магния тем, что гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ амфотерен и растворяется в щелочах. Поэтому при приливании избытка раствора щелочи к раствору $AlCl_3$ образуется прозрачный раствор.

$$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl$$

Гидроксид магния в щелочах нерастворим, поэтому при приливании раствора щелочи к раствору хлорида магния выпадает осадок.

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

Задача 100. Составьте полные уравнения следующих реакций:
1) $AlCl_3 + KOH(изб.) \rightarrow$
2) $AlCl_3 + NH_3(изб.) + H_2O \rightarrow$
3) $Al(NO_3)_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$
4) $Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow$

Решение. 1) При действии щелочи на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия, который растворяется в избытке щелочи с образованием алюмината.

$$AlCl_3 + 4KOH = K[Al(OH)_4] + 3KCl$$

2) При действии раствора аммиака на соли алюминия выпадает осадок гидроксида алюминия.

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

В отличие от щелочей раствор аммиака *не* растворяет гидроксид алюминия. Именно поэтому аммиак используют для полного осаждения алюминия из водных растворов его солей.

3) Сульфид натрия усиливает гидролиз нитрата алюминия и доводит его до конца, до $Al(OH)_3$. В свою очередь, нитрат алюминия усиливает гидролиз сульфида натрия и доводит его до конца, до H_2S.

$$2Al(NO_3)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

4) Алюминат натрия образован очень слабой кислотой – гидроксидом алюминия, поэтому он легко разрушается в водном растворе даже под действием слабых кислот, например угольной.

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$$

Задача 101. К 25 г 8%-го раствора хлорида алюминия прилили 25 г 8%-го раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Определите массу и состав осадка.

Решение. При действии щелочей на растворы солей алюминия образуется осадок гидроксида алюминия.

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Проведем расчет по этому уравнению.

$$\nu(AlCl_3) = 25 \cdot 0{,}08/133{,}5 = 0{,}015$$

$$\nu(NaOH) = 25 \cdot 0{,}08/40 = 0{,}05$$

$AlCl_3$ находится в недостатке. В результате реакции расходуется $0{,}015 \cdot 3 = 0{,}045$ моль NaOH и образуется 0,015 моль $Al(OH)_3$. Избыток NaOH в количестве $0{,}05 - 0{,}045 = 0{,}005$ моль растворяет 0,005 моль $Al(OH)_3$ по уравнению:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Таким образом, в осадке остается 0,015 − 0,005 = 0,01 моль $Al(OH)_3$. При прокаливании этого осадка в результате реакции

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

образуется 0,01/2 = 0,005 моль Al_2O_3 или 0,005 · 102 = 0,51 г.

Ответ. 0,51 г Al_2O_3.

Задача 102. Сколько граммов квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 500 г 6%-го раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Найдите объем газа (н. у.), который выделится при действии на этот раствор избытка сульфида калия.

Решение. Масса исходного раствора 500 г, в нем содержится 30 г K_2SO_4 (M = 174). Добавим к раствору x моль квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = 474) (в них содержится $x/2$ моль K_2SO_4).

$$m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474x$$
$$m(K_2SO_4) = 30 + 174 \cdot x/2 = 30 + 87x$$
$$m(\text{р-ра}) = 500 + 474x$$

По условию массовая доля K_2SO_4 в конечном растворе 12%.

$$(30 + 87x)/(500 + 474x) = 0{,}12$$

x = 1,00. Добавлено квасцов

$$m(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474 \cdot 1{,}00 = 474 \text{ г}$$

В растворе содержится $x/2$ = 0,5 моль $Al_2(SO_4)_3$, который реагирует с избытком K_2S по уравнению:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3K_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 3K_2SO_4$$
$$\nu(H_2S) = 3 \cdot \nu(Al_2(SO_4)_3) = 3 \cdot 0{,}5 = 1{,}5 \text{ моль}$$
$$V(H_2S) = 1{,}5 \cdot 22{,}4 = 33{,}6 \text{ л}$$

Ответ. 474 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 33,6 л H_2S.

Задачи для самостоятельного решения

649. Напишите формулы и названия не менее четырех соединений алюминия, относящихся к различным классам неорганических соединений.

650. Напишите уравнения реакций, доказывающих, что оксид алюминия — амфотерный оксид.

651. С какими кислотами взаимодействует алюминий? Почему алюминий растворяется в концентрированных растворах NH_4Cl и Na_2CO_3?

652. Напишите уравнения реакции хлорида алюминия со щелочью, взятой в избытке.

653. При взаимодействии алюминия с оксидом железа(II, III) образовался 1 моль железа. Вычислите массу образовавшегося при этом соединения алюминия?

654. Серебристо-белое легкое простое вещество А, обладающее хорошей тепло- и электропроводностью, реагирует при нагревании с другим простым веществом В. Образующееся твердое вещество растворяется в кислотах с выделением газа С, при пропускании которого через раствор сернистой кислоты выпадает осадок вещества В. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения реакций.

655. Какой объем 40%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл) следует добавить к 50 г 10%-го раствора хлорида алюминия, чтобы первоначально выпавший осадок полностью растворился?

656. Вычислите максимальную массу гидроксида бария, который вступит в реакцию с 150 г 5%-го раствора сульфата алюминия.

657. Вычислите объем газа (н. у.), который выделится при взаимодействии алюминия массой 2,7 г с 40%-м раствором гидроксида калия массой 50 г.

658. При растворении 1,11 г смеси железных и алюминиевых опилок в 18,3%-й соляной кислоте (плотность 1,09 г/мл) выделилось 0,672 л водорода (н. у.). Найдите массовые доли металлов в смеси и определите объем соляной кислоты, израсходованной на растворение смеси.

659. К 50 мл 0,2 М раствора нитрата алюминия (плотность 1,03 г/мл) добавили 6,84 г гидроксида бария. Вычислите массу раствора после окончания реакции.

660. В три пробирки, содержащие твердый сульфид алюминия, добавили избыток растворов: а) разбавленной серной кислоты, б) нитрата меди, в) сульфата калия. В каких пробирках протекает реакция? Напишите уравнения реакций.

661. Имеются два газа А и В, молекулы которых трехатомны. При добавлении каждого из них к раствору алюмината калия выпадает осадок. Предложите возможные формулы А и В, имея в виду, что молекулы каждого газа состоят из атомов только двух элементов. Как можно химическим путем различить А и В?

662. Объясните, почему разный порядок смешивания растворов гидроксида натрия и сульфата алюминия при добавлении их по каплям приводит к разным изменениям. Приведите уравнения реакций.

663. Составьте полные уравнения реакций:

1) $Al_2O_3 + K_2CO_{3(тв.)} \rightarrow$

2) $KNO_3 + Al + KOH \rightarrow$

3) $Na[Al(OH)_4] + HCl \rightarrow$

4) $Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow$

5) $BBr_3 + H_2O \rightarrow$

6) $Na_2B_4O_7 + HCl \rightarrow$

664. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами:

1) оксид алюминия и карбонат калия;

2) бромид алюминия и диэтиламин;

3) нитрат железа(III) и алюминий;

4) нитрат алюминия и железо.

Напишите уравнения реакций, укажите условия, в которых они протекают.

665. Смесь кальция и алюминия массой 18,8 г прокалили без доступа воздуха с избытком порошка графита. Продукт реакции обработали разбавленной соляной кислотой, при этом выделилось 11,2 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

666. Смесь массой 13,8 г, состоящую из кремния, алюминия и железа, обработали при нагревании избытком гидроксида натрия, при этом выделилось 11,2 л газа (в пересчете на н. у.). При действии на такую же массу смеси избытка соляной кислоты выделяется 8,96 л газа (н. у.). Определите массы компонентов смеси.

667. Смесь порошка алюминия и карбоната натрия (масса смеси 35 г) сплавляют в открытом тигле в атмосфере кислорода. Определите массовые доли веществ в смеси, если ее масса после сплавления 37,9 г.

668. Какую массу квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо добавить к 1000 г 5%-го раствора сульфата калия, чтобы массовая доля сульфата калия в растворе увеличилась вдвое? Найдите объем газа (н. у.), который выделится при действии на полученный раствор избытка сульфида калия.

669. Через раствор, полученный смешением 160 мл 0,45 М раствора хлорида алюминия и 32 мл 9 М раствора гидроксида натрия, пропустили 11,2 л смеси бромоводорода с водородом, имеющей плотность 0,795 г/л (н. у.). Вычислите массу образовавшегося осадка.

670. Какой объем 5,6 М раствора гидроксида калия потребуется для полного растворения 5,0 г смеси гидроксидов хрома(III) и алюминия, если массовая доля кислорода в этой смеси 50%?

Глава 17

ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

§ 17.1. Общая характеристика

В упрощенном понимании переходный элемент — это любой *d*- или *f*-элемент. Однако согласно более строгому определению, к переходным относятся элементы с валентными *d*- или *f*-электронами.

Действительно, в Периодической системе *d*- и *f*-элементы занимают переходное положение между электроположительными *s*-элементами и электроотрицательными *p*-элементами. У них происходит заполнение *d*-орбиталей (*d*-уровней) после того, как *s*-орбиталь (*s*-уровень) внешней оболочки уже заполнена. Химические свойства переходных элементов обусловлены участием в реакциях наряду с *s*-электронами последней оболочки также электронов *d*- или *f*-уровней предпоследней оболочки.

Из переходных элементов наиболее важное значение имеют *d*-элементы. Они находятся в 4, 5 и 6-м периодах (в 6 и 7-м периодах находятся по 14 *f*-элементов), образуя так называемые три переходных ряда. Первый переходный ряд включает 10 элементов от скандия Sc до цинка Zn; у них заполняются 3*d*-орбитали (табл. 17.1). Следует отметить особенности строения электронных оболочек в этом ряду. Так, у хрома и меди всего по одному электрону (а не два!) на внешней 4*s*-оболочке (что как бы нарушает энергетическое правило Клечковского; см. § 2.3). Однако оказалось, что полузаполненные и полностью заполненные энергетические уровни (на *d*-уровне у хрома 5 электронов, у меди 10 электронов) более устойчивые, чем электронные уровни с промежуточным числом электронов. На пяти 3*d*-уровнях атома Cr находятся по одному электрону — полузаполненная *d*-оболочка, а на пяти 3*d*-уровнях атома Cu по два электрона — заполненная *d*-оболочка.

Все *d*-элементы — металлы, у большинства характерный металлический блеск. По сравнению с *s*-металлами для переходных металлов характерны высокий предел прочности на разрыв, большая текучесть и ковкость (они поддаются прокату, прессованию и т. д.).

Кристаллические структуры переходных металлов относятся к разным структурным типам. Ковкие и сравнительно мягкие металлы, например медь, при кристаллизации образуют ГЦК-решетку, более твердые металлы, например хром, — ОЦК-решетку (см. табл. 4.1). Железо образует решетки двух типов — ГЦК и ОЦК.

Таблица 17.1

Электронные конфигурации элементов четвертого периода от скандия до цинка

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронная конфигурация				
Скандий	Sc	21	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^1$	заполнение 3*d*-уровня ↓	$4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^2$		$4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^3$		$4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^5$		$4s^1$
Марганец	Mn	25	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^5$		$4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^6$		$4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^7$		$4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^8$		$4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$		$4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^{10}$		$4s^2$

Самый распространенный на Земле *d*-металл — железо (второе место после алюминия среди металлов). Большинство металлов первого переходного ряда встречается в виде оксидов или сульфидов; в свободном виде встречается только медь. Соединения *d*-металлов обнаружены на Луне.

Чистые *d*-металлы получают восстановлением оксидов водородом, оксидом углерода(II) и другими восстановителями.

Хорошо известно, что колоссальные количества железа используются не в чистом виде, а в виде *сплавов* с углеродом и другими элементами (*чугуны* и *стали*). Черная металлургия — отрасль промышленности, где из железной руды получают чугун и сталь; из руды выплавляют чугун, а затем из чугуна — сталь. *Чугуны* — сплавы железа, содержащие более 1,7% углерода; *стали* — сплавы железа, содержащие менее 1,7% углерода. Легирующие добавки (хром, марганец, никель и т. д.) придают сталям особые свойства, например хром увеличивает прочность и химическую устойчивость к действию кислот.

Самые известные сплавы на основе меди: *бронза* (~90% Cu, ~9% Sn, ~1% Pb), *латунь* (60–90% Cu, 40–10% Zn) и *мельхиор* (50–60% Cu, 50–40% Ni).

Заметим, что приведенное выше более «строгое» определение переходных элементов исключает из их числа цинк. Его физические и химические свойства также не позволяют относить его к переходным металлам, в частности в соединениях цинк проявляет только одну степень окисления и не проявляет каталитической активности (см. ниже).

Далее мы обсудим свойства наиболее важных металлов первого переходного ряда (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn) и серебра.

Физические свойства. *d*-Металлы характеризуются высокими температурами плавления и кипения (табл. 17.2). Их твердость и высокие температуры плавления и кипения обусловлены прочной металлической связью в кристаллических структурах (сравните энергии связи *s*-металлов; см. табл. 15.1). Наличие прочной металлической связи обусловлено способностью *d*-элементов поставлять на образование связи электроны не только из внешней, но и из предшествующей ей внутренней подоболочки. Например, металлы первого переходного ряда используют для образования связей одновременно $3d$- и $4s$-электроны.

d-Элементы характеризуются также более высокой плотностью по сравнению с другими металлами. Это объясняется сравнительно малыми радиусами их атомов. В ряду *d*-металлов атомные радиусы меняются незначительно (см. табл. 17.2).

Таблица 17.2

Физические свойства некоторых *d*-металлов

Элемент	Атомный радиус, нм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Энергия связи, эВ	ρ, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Cr	0,125	6,77	1,6	4,11	7,19	1857	2672
Mn	0,124	7,44	1,5	2,91	7,44	1244	1962
Fe	0,124	7,87	1,8	4,31	7,87	1535	2750
Cu	0,128	7,73	1,9	3,51	8,96	1083	2567
Zn	0,133	9,39	1,7	1,35	7,13	420	907
Ag	0,144	7,58	1,9	2,95	10,5	962	2212

d-Элементы, особенно те из них, в атомах которых при наличии полузаполненной или заполненной *d*-оболочки имеется только один внешний *s*-электрон, — хорошие проводники электрического тока. У металлов с заполненной *s*-оболочкой электропроводность меньше. Например, медь, серебро золото (внешняя электронная конфигурация $nd^{10}ns^1$) проводят электрический ток лучше, чем цинк, кадмий и ртуть ($nd^{10}ns^2$). Хром, молибден и вольфрам (nd^5ns^1) характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с марганцем, технецием и рением (nd^5ns^2).

Химические свойства. Электроотрицательность и энергии ионизации металлов первого переходного ряда возрастают от хрома к цинку (см. табл. 17.2). Это означает, что металлические свойства элементов первого переходного ряда в этом же направлении постепенно ослабевают. Такое изменение их свойств проявляется и в последовательном возрастании окислительно-восстановительных потенциалов с переходом от отрицательных к положительным значениям.

Для всех металлов первого переходного ряда *за исключением меди* (и *серебра* во втором переходном ряду) стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пары M^{2+}/M отрицательные. Поэтому они должны вытеснять водород из кислот и образовывать водные растворы, содержащие ионы этих металлов, и располагаться в электрохимическом ряду напряжений до водорода (см. § 8.4 и табл. 8.1); однако некоторые из них реагируют с кислотами медленно, потому что на поверхности металла образуется защитный слой оксида. Это объясняет пассивность хрома, например, в коррозионных средах.

d-Элементы обладают характерными химическими свойствами: переменные степени окисления; способность к образованию комплексных ионов; их соединения, как правило, окрашены; каталитическая активность.

Первые три из этих свойств обсуждаются ниже; каталитическая активность *d*-элементов неоднократно рассматривается в главах, посвященных органической химии.

§ 17.2. Хром и его соединения

Хром — твердый голубовато-белый металл. При высоких температурах хром горит в кислороде с образованием Cr_2O_3, реагирует с парáми воды.

$$2Cr + 3H_2O \rightleftarrows Cr_2O_3 + 3H_2$$

С галогенами хром образует галогениды состава $CrHal_3$. Хром (как и алюминий) *пассивируется* холодными концентрированными кислотами-окислителями H_2SO_4 и HNO_3. Однако *при сильном нагревании* эти кислоты растворяют хром.

$$2Cr + 6H_2SO_{4(конц)} = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$Cr + 6HNO_{3(конц)} = Cr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

Для хрома наиболее типичны степени окисления +2, +3 и +6.

При обычной температуре хром растворяется в разбавленных кислотах (HCl, H_2SO_4) с выделением водорода, образуются соли Cr^{2+}. По свойствам соли Cr^{2+} похожи на соли Fe^{2+}. При добавлении

щелочей в растворы солей хрома образуется *желтый осадок* гидроксида хрома(II).

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

При прокаливании $Cr(OH)_2$ в отсутствие кислорода получают оксид хрома(II) CrO. Оксид и гидроксид хрома(II) проявляют типичные основные свойства.

Соли Cr^{3+} похожи по химическим свойствам на соли алюминия. При действии щелочей на соли Cr^{3+} выпадает студнеобразный *осадок* гидроксида хрома(III) *зеленого цвета*:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Гидроксид хрома(III) имеет *амфотерные* свойства. Он растворяется в кислотах с образованием солей хрома(III) и в щелочах с образованием *тетрагидроксохромитов* (в этих солях Cr^{3+} входит в состав аниона).

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = K[Cr(OH)_4]$$

При прокаливании $Cr(OH)_3$ получают оксид Cr_2O_3 — *зеленые кристаллы*, нерастворимые в воде. Этот оксид получают также при прокаливании дихроматов (см. уравнение (13.10)) аммония и калия:

$$4K_2Cr_2O_7 = 2Cr_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 3O_2\uparrow$$

При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислыми солями получаются соединения Cr^{3+}, растворимые в воде.

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow$$
$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow$$
$$Cr_2O_3 + 6KHSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Соединения хрома в высшей степени окисления +6 — оксид хрома(VI) CrO_3, хромат(VI) калия K_2CrO_4 и дихромат(VI) калия $K_2Cr_2O_7$.

Оксид хрома(VI) (*ангидрид* хромовой и дихромовой кислот, H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$) — *ярко-красные кристаллы*, растворимые в воде. Он реагирует со щелочами, образуя *желтые* хроматы.

$$\underset{\text{хромат}}{CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4} + H_2O$$

В кислой среде ион CrO_4^{2-} превращается в ион $Cr_2O_7^{2-}$. В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \underset{\text{щелочная среда}}{\overset{\text{кислая среда}}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

§ 17.3. Марганец и его соединения

Марганец — металл серого цвета. В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +4, +6 и +7. Чем выше степень окисления марганца, тем более выражена ковалентная природа связи в его соединениях, тем выше кислотность соответствующих оксидов.

Металлический марганец реагирует с кислотами, образуя соли марганца (II).

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$$

Коричнево-черный оксид марганца(IV) MnO_2 не растворяется в воде. Оксид марганца(IV) — сильный окислитель.

Соединения марганца(VI) малоустойчивы. Самое известное — *манганат калия* K_2MnO_4. Он устойчив в щелочной среде и образуется при восстановлении перманганата в щелочной среде:

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

Высшую степень окисления +7 марганец имеет в *перманганате* калия $KMnO_4$. Это растворимая в воде соль *фиолетового* цвета. *Перманганат — очень сильный окислитель*, в *кислой* среде он восстанавливается до ионов Mn^{2+}.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

В *щелочной* среде восстановление идет до K_2MnO_4 (см. выше), в *нейтральной* — до MnO_2 (причины, почему в различных средах перманганат дает разные продукты восстановления, обсуждаются в § 8.3).

$$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_2H_4(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

§ 17.4. Железо и его соединения

Металлическое железо получают восстановлением оксидов. В реакции железа с водяным паром образуется *смешанный оксид* железа(II, III) $FeO \cdot Fe_2O_3$.

$$3Fe + 4H_2O_{(пар)} \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

На воздухе в присутствии влаги железо *ржавеет*.

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$$

С галогенами железо реагирует, образуя галогениды железа(III).

$$2Fe + 3Br_2 = 2FeBr_3$$

При взаимодействии железа с соляной и разбавленной серной кислотами образуются соли железа(II).

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Концентрированные кислоты-окислители HNO_3 и H_2SO_4 *пассивируют* железо на холоде, однако растворяют его при нагревании.

$$2Fe + 6H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$
$$Fe + 6HNO_{3(конц)} = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

Растворимые соли железа в воде гидролизуются, давая кислую реакцию. Для предотвращения гидролиза к растворам солей железа добавляют кислоту. Гидроксиды железа(II) и (III) в воде не растворяются.

Гидроксид железа(II) получают действием раствора щелочи на соли железа(II) без доступа воздуха.

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$Fe(OH)_2$ — *осадок белого цвета*. На воздухе он быстро превращается в *бурый осадок* гидроксида железа (III).

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Гидроксид железа(III), в отличие от $Fe(OH)_2$, *амфотерен* и при нагревании может растворяться в щелочах с образованием гексагидроферратов(III).

$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$$

Это один из анионных комплексов железа(III).

Другие две важные комплексные соли железа — гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (*желтая кровяная соль*) и гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (*красная кровяная соль*); они служат реактивами для *качественного определения ионов* Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно.

Добавление раствора гексацианоферрата(II) к растворам, в которых содержатся ионы железа(III), вызывает образование темно-синего осадка, часто называемого *берлинской лазурью*.

$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe^{3+} = KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\downarrow + 3K^+ \qquad (17.1)$$

Темно-синий осадок образуется и при добавлении раствора гексацианоферрата(III) к растворам, содержащим ионы железа(II). В этом случае осадок называют *турнбулевой синью*.

$$K_3[Fe(CN)_6] + Fe^{2+} = KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]\downarrow + 2K^+ \qquad (17.2)$$

Установлено, что берлинская лазурь и турнбулева синь — это одно и то же вещество, так как комплексы, образующиеся в реакциях (17.1) и (17.2), находятся между собой в равновесии.

$$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \rightleftarrows KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$$

Катионы Fe^{3+} обнаруживают также с помощью раствора *роданида аммония* (или роданида калия), который в растворе диссоциирует:

$$NH_4SCN \rightleftarrows NH_4^+ + SCN^-$$

Ионы SCN^- образуют с катионами Fe^{3+} *соединение кроваво-красного цвета — роданид железа*(III).

$$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$$

Таким образом, кроме желтой кровяной соли, реактивом для качественного определения катионов Fe^{3+} служат роданид-ионы SCN^-.

В заключение обратим особое внимание на окислительно-восстановительные свойства ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Для ионов Fe^{2+} характерны восстановительные свойства, например:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Для ионов Fe^{3+}, наоборот, характерны окислительные свойства, например:

$$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$$

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

$$2FeCl_3 + Cu = 2FeCl_2 + CuCl_2$$

Заметим, что окисление металлической меди ионами Fe^{2+} невозможно.

$$FeCl_2 + Cu \not\rightarrow$$

§ 17.5. Медь и ее соединения

Медь — довольно мягкий *металл красно-желтого цвета*, обладает наименьшей активностью среди рассмотренных выше переходных металлов, которые вытесняют медь из растворов ее солей. Медь не реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами и растворяется только в кислотах-окислителях.

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu + 4HNO_{3(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_{3(разб)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Известны соединения меди со степенями окисления +1 и +2, из которых последние более устойчивы. Одновалентная медь образует либо *нерастворимые соли* (CuCl, Cu_2S), либо *растворимые комплексы* типа $[Cu(NH_3)_2]^+$.

Хлорид меди(I) растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексной соли хлорида диамминмеди(I) $[Cu(NH_3)_2]Cl$; оксид меди(I) также растворяется в аммиаке.

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$$

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]OH$$

Ионы Cu^{2+} в водном растворе существуют в виде комплексов гексааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, придающих раствору *сине-голубую окраску*. При добавлении щелочи к такому раствору образуется *голубой осадок* гидратированного гидроксида меди(II).

$$[Cu(H_2O)_6]Cl_2 + 2NaOH = [Cu(OH)_2(H_2O)_4]\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$$

Полученный осадок растворяется в растворе аммиака, образуя *ярко-синий комплекс*.

$$[Cu(OH)_2(H_2O)_4] + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 2OH^- + 2H_2O$$

Изменение окраски соединений меди при переходе из степени окисления +2 в степень окисления +1 используется в *органической химии для качественного анализа*. Так, свежеосажденный $Cu(OH)_2$ голубого цвета восстанавливается альдегидами или углеводами (глюкозой) в *желтый осадок* гидроксида меди(I) (см. § 25.2); последний даже при слабом нагревании распадается на воду и *оранжевый* оксид Cu_2O.

§ 17.6. Цинк и его соединения

Цинк — металл серебристо-белого цвета. В соединениях цинк проявляет только одну степень окисления +2. В лабораториях реакцию цинка с разбавленной соляной кислотой часто используют для получения водорода.

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Оксид цинка ZnO проявляет *амфотерные* свойства, реагируя как с кислотами, так и со щелочами.

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$$

В последней реакции образуется анионный комплекс *тетрагидроксоцинката*.

Гидроксид цинка также проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах.

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Поскольку соединения цинка амфотерны, то и сам металл способен реагировать не только с кислотами, но и с водными растворами щелочей — см. реакцию в конце § 9.4.

§ 17.7. Серебро и его соединения

Серебро, как и медь, *не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами*, но растворяется в кислотах-окислителях.

$$2Ag + 2H_2SO_{4(конц)} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Ag + 2HNO_{3(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

В большинстве соединений серебро имеет степень окисления +1. Растворимый нитрат серебра используют как реактив для качественного определения ионов Cl^-, Br^-, I^- (см. § 11.4):

$$Ag^+ + Hal^- = AgHal\downarrow$$

При добавлении щелочи к раствору $AgNO_3$ образуется *темно-коричневый осадок* оксида серебра Ag_2O (*не* гидроксид!).

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

Подобно соединениям меди(I), осадки AgCl и Ag_2O могут растворяться в растворах аммиака с образованием комплексных соединений.

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

Последний комплекс используется в органической химии *в качественной реакции на альдегиды* (реакция «серебряного зеркала»).

Задачи с решениями

Задача 103. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от оксида железа(III) к хлориду железа(II).

Решение. Из оксида железа(III) при нагревании с углем можно получить железо

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow$$

которое растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида железа(II).

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Задача 104. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:

$$Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_2O \rightarrow CH_3COOAg \rightarrow Ag$$

Решение. Серебро растворяется в азотной кислоте:

$$3Ag + 4HNO_{3(разб)} = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Растворимые соли серебра реагируют со щелочами, при этом неустойчивый гидроксид серебра(I) сразу же распадается на оксид серебра(I) и воду.

$$2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$$

Оксид серебра(I) растворяется в уксусной кислоте:

$$Ag_2O + 2CH_3COOH = 2CH_3COOAg + H_2O$$

Серебро вытесняется из своих растворимых солей металлами, стоящими левее него в ряду напряжений, например медью:

$$2CH_3COOAg + Cu = 2Ag + (CH_3COO)_2Cu$$

Задача 105. Железную пластинку массой 5,2 г продолжительное время выдерживали в растворе, содержащем 1,6 г сульфата меди(II). По окончании реакции пластинку вынули из раствора и высушили. Какова масса пластинки в конце опыта?

Решение. Железо стоит в ряду напряжений левее меди, поэтому оно вытесняет медь из растворов ее солей.

$$Fe + CuSO_4 = Cu\downarrow + FeSO_4$$

Медь осаждается на железной пластинке.

$$\nu(CuSO_4) = 1{,}6/160 = 0{,}01 \text{ моль}$$
$$\nu(Fe) = 5{,}2/56 = 0{,}093$$

Сульфат меди(II) находится в недостатке. В реакцию вступило 0,01 моль Fe и образовалось 0,01 моль Cu. Масса пластинки после реакции:

$$m = 5{,}2 + m(Cu) - m(Fe) = 5{,}2 + 0{,}01 \cdot 64 - 0{,}01 \cdot 56 = 5{,}28 \text{ г}$$

Ответ. 5,28 г.

Задача 106. Напишите уравнения реакций, описывающих превращение $Cr^{+6} \rightarrow Cr^{3+}$: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Решение. а) В кислой среде хром со степенью окисления +6 существует в виде дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, а Cr^{3+} — в виде соли хрома(III). Уравнение полуреакции восстановления хрома в кислой среде имеет вид:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

В качестве восстановителя можно выбрать SO_2.

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

б) В щелочной среде шестивалентный хром существует в виде хромат-иона CrO_4^{2-}, а трехвалентный — в виде гидроксида $Cr(OH)_3$ или хромит-ионов $[Cr(OH)_6]^{3-}$ или $[Cr(OH)_4]^-$. Полуреакция восстановления в избытке щелочи описывается уравнением:

$$Cr_2O_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$$

В качестве восстановителя можно выбрать KNO_2.

$$2K_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2KOH + 5H_2O = 3KNO_3 + 2K_3[Cr(OH)_6]$$

Задача 107. Определите неизвестные вещества. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$KMnO_4 \rightarrow X_1 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow X_2 \rightarrow MnO_2$$

Решение. При прокаливании перманганата калия образуется оксид марганца(IV) (вещество X_1).

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

MnO_2 можно выделить из образовавшейся твердой смеси, растворив K_2MnO_4 в воде. MnO_2 при нагревании восстанавливается соляной кислотой.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Из хлорида марганца(II) по обменной реакции можно получить нитрат марганца(II) (вещество X_2):

$$MnCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl\downarrow + Mn(NO_3)_2$$

при прокаливании которого образуется оксид марганца(IV).

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2\uparrow$$

Ответ. X_1 — MnO_2, X_2 — $Mn(NO_3)_2$.

Задача 108. Определите неизвестные вещества. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CuCl_2 \xrightarrow{Cu} X_1 \xrightarrow{NH_3\,(р\text{-}р)} X_2 \xrightarrow{K_2S} X_3 \xrightarrow{HNO_3\,(конц.)} X_4$$

Решение. Твердый хлорид меди(II) реагирует с медью при нагревании в инертной атмосфере с образованием хлорида меди(I) (вещество X_1).

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

Хлорид меди(I) растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[Cu(NH_3)_2]Cl$ (вещество X_2).

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$$

Сульфид калия разрушает комплекс $[Cu(NH_3)_2]Cl$ из-за образования нерастворимого Cu_2S (вещество X_3).

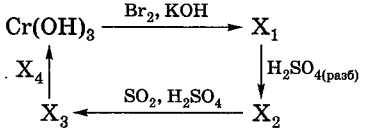
$$2[Cu(NH_3)_2]Cl + K_2S = Cu_2S\downarrow + 4NH_3 + 2KCl$$

Сульфид меди(I) растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте с образованием нитрата меди(II) (вещество X_4).

$$Cu_2S + 14HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 10NO_2 + 6H_2O$$

Ответ. X_1 — $CuCl$, X_2 — $[Cu(NH_3)_2]Cl$, X_3 — Cu_2S, X_4 — $Cu(NO_3)_2$.

Задача 109. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Решение. Гидроксид хрома(III) окисляется бромом в щелочном растворе до хромата калия K_2CrO_4 (вещество X_1).

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

В кислой среде хромат калия превращается в дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (вещество X_2).

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Дихромат калия окисляет оксид серы(IV) и превращается при этом в сульфат хрома(III) $Cr_2(SO_4)_3$ (вещество X_3):

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Сульфат хрома(III) превращается в гидроксид хрома(III) при осторожном добавлении раствора KOH (вещество X_4).

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3K_2SO_4$$

Ответ. X_1 — K_2CrO_4, X_2 — $K_2Cr_2O_7$, X_3 — $Cr_2(SO_4)_3$, X_4 — KOH.

Задача 110. Определите неизвестные вещества. Укажите условия реакций. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$FeS \rightarrow X_1 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow X_2 \rightarrow FeS$$

Решение. Оксид железа(III) Fe_2O_3 можно получить термическим разложением кислородсодержащих солей железа(III).

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_2 + 3/2O_2$$

$$4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

FeS можно превратить в соли трехвалентного железа действием кислот-окислителей.

$$2FeS + 10H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 9SO_2 + 10H_2O$$

$$10FeS + 36HNO_{3(разб)} = 10Fe(NO_3)_3 + 10S + 3N_2 + 18H_2O$$

Таким образом, вещество X_1 — это $Fe_2(SO_4)_3$ или $Fe(NO_3)_3$.

Рассмотрим вторую половину цепочки. Ясно, что одна из двух реакций включает восстановление Fe^{3+}. Это может быть первая реакция:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

$$Fe + S = FeS$$

В этом случае вещество X_2 — Fe.

Восстановление Fe^{3+} можно осуществить с помощью $(NH_4)_2S$ во второй реакции:

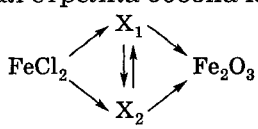
$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_4Cl$$

Здесь вещество X_2 — $FeCl_3$. Но вместо $FeCl_3$ может быть любая растворимая соль железа(III).

Ответ. X_1 — $Fe_2(SO_4)_3$ или $Fe(NO_3)_3$, X_2 — $FeCl_3$ или Fe.

Задача 111. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме (каждая стрелка обозначает одну реакцию):



Определите неизвестные вещества.

Решение. Задачу удобно решать методом ретросинтеза, т. е. с конца цепочки. Оксид железа Fe_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида железа(III) или кислородсодержащих солей железа(III). Из этих веществ нужно выбрать те, которые образуются при окислении $FeCl_2$. Хлорид железа(II) превращается в соли железа(III) под действием кислот-окислителей, например азотной или концентрированной серной. Таким образом, $X_1 = Fe(NO_3)_3$, $X_2 = Fe_2(SO_4)_3$. Уравнения реакций:

1) $3FeCl_2 + 10HNO_{3(конц)} = 3Fe(NO_3)_3 + 6HCl + NO + 2H_2O$
2) $2FeCl_2 + 4H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 4HCl + SO_2 + 2H_2O$
3) $2Fe(NO_3)_3 + 3H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + 6HNO_3\uparrow$
4) $Fe_2(SO_4)_3 + 3Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2Fe(NO_3)_3 + 3BaSO_4\downarrow$
5) $4Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{t} 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$
6) $2Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$

Ответ. X_1 — $Fe(NO_3)_3$, X_2 — $Fe_2(SO_4)_3$.

Задачи для самостоятельного решения

671. Напишите уравнение реакции любой соли железа(III) со щелочью.

672. Как получить четырьмя различными способами оксид железа(III)?

673. Приведите не менее трех способов получения сульфата железа(III). Укажите необходимые условия проведения процессов.

674. Напишите уравнения реакций получения бромида железа(III) четырьмя различными способами.

675. Белый хлопьевидный осадок гидроксида железа(II) на воздухе быстро зеленеет, а затем буреет. Напишите уравнение реакции, объясняющее это явление.

676. Напишите по два уравнения реакций окисления железа простыми и сложными веществами.

677. Сульфид железа(II) обычно содержит в виде примеси железо. Какая примесь будет присутствовать в полученном из него сероводороде? Как эту примесь можно обнаружить? Напишите уравнения реакций.

678. Нерастворимое в воде соединение A бурого цвета при нагревании разлагается с образованием двух оксидов, один из которых — вода. Другой оксид B восстанавливается углеродом с образованием металла C (второй по распространенности в природе металл). Определите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

679. При действии на сплав железа с медью избытка соляной кислоты выделилось 224 мл газа (н. у.). Вычислите массу сплава, если известно, что содержание железа в этом сплаве 20% по массе.

680. Достаточно ли 30 мл 25%-го раствора серной кислоты (плотность 1,18 г/мл) для окисления 5,6 г железа? Ответ подтвердите расчетом.

681. Имея ацетат железа(II), как получить бромид железа(III)? Напишите уравнения реакций.

682. Как исходя из железа получить гидроксид железа(III)? Напишите уравнения реакций.

683. Напишите уравнения реакций, показывающих переход от гидроксида железа(II) к оксиду железа(III).

684. Соль A образована двумя элементами, при обжиге этой соли на воздухе образуются два оксида: бурый твердый оксид B и газообразный. Оксид B вступает в реакцию замещения с серебристо-белым металлом C (при нагревании). Определите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

685. К 50 мл 10%-го раствора хлорида железа(III) (плотность 1,09 г/мл) добавили гидроксид калия массой 5,0 г. Выпавший

осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

686. При обжиге пирита выделилось 25 $м^3$ оксида серы(IV) (измерено при 25 °С и 101 кПа). Вычислите массу образовавшегося при этом твердого вещества.

687. При взаимодействии 11,2 г металла VIII группы Периодической системы с хлором образовалось 32,5 г хлорида. Определите, какой это металл.

688. Определите неизвестные вещества. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

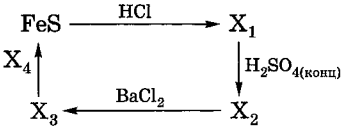
$$Fe \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow{Cl_2} X_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} X_3 \xrightarrow{HI} X_4$$

689. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:

$$FeCl_2 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow FeCl_2$$

Все вещества содержат железо; в схеме могут быть подряд только три окислительно-восстановительные реакции.

690. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



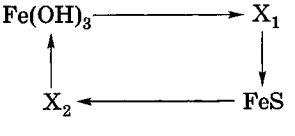
691. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $Fe + Al_2O_3 + NO$
2) $Fe(NO_3)_3 + NO + S + H_2O$
3) $Fe(OH)_3$
4) $Fe(OH)_3 + Ca(NO_3)_2 + SO_2$

Напишите полные уравнения реакций.

692. Напишите уравнения реакций хлорида железа(III) со следующими веществами (в водном растворе) : а) иодид калия; б) гидросульфит бария. Укажите общее в этих реакциях и различия.

693. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества.

694. Определите состав (в % по массе) раствора, полученного после взаимодействия 150 мл 20%-й соляной кислоты (плотность

1,1 г/мл) сначала с 10 г железной окалины Fe_3O_4, а затем с избытком железа.

695. Для полного восстановления 108 г оксида металла использовали смесь оксида углерода(II) и водорода. При этом образовалось 18 г воды и 11,2 л газа (н. у.). Раствор, полученный при растворении продукта реакции в концентрированной серной кислоте при нагревании, давал синее окрашивание с желтой кровяной солью. Определите состав оксида и объемные доли газов в исходной смеси.

696. Металл сожжен в кислороде с образованием 2,32 г оксида, для восстановления которого до металла необходимо затратить 0,896 л (н. у.) оксида углерода(II). Восстановленный металл растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор давал темно-синий осадок с красной кровяной солью $K_3[Fe(CN)_6]$. Определите формулу оксида. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

697. К 10 мл раствора, содержащего смесь двух сульфатов железа, добавляли 1,25 М раствор аммиака до прекращения выпадения осадка. Всего израсходовано 4,0 мл раствора. Осадок отфильтровали и прокалили до постоянной массы 152 мг. Найдите молярные концентрации солей в исходном растворе (все процедуры проводили в атмосфере инертного газа).

698. Как можно очистить раствор сульфата железа(II) от примеси сульфата меди(II)?

699. Какой объем 10%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для растворения 2,5 г меди?

700. Вычислите объем 98%-й серной кислоты (плотность равна 1,84 г/мл), теоретически необходимый для окисления 10 г меди.

701. Составьте уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие превращения:
$Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$

702. При растворении оксидов меди(I) и (II) в разбавленной и концентрированной азотной кислоте образуется одна и та же соль. Напишите уравнения необходимых реакций.

703. Как из нитрата меди(II) получить хлорид меди(I)? Напишите уравнения реакций.

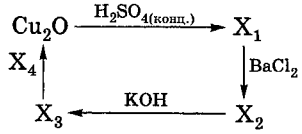
704. Предложите способ выделения меди и железа в виде индивидуальных веществ из минерала халькопирита $CuFeS_2$.

705. Имеется смесь порошков металлов Al, Cu, Fe, Au. Как разделить эти металлы и выделить каждый из них в чистом виде?

706. Как из смеси оксидов меди(II), алюминия и кремния химическими методами выделить индивидуальные простые вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

707. Как из смеси железа и меди приготовить сульфат железа(III) и хлорид меди(II)?

708. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



709. К 45,2 г 31%-го раствора гидроксида натрия добавили 16 г сульфата меди(II). Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Вычислите массу твердого остатка.

710. При прокаливании 6,05 г кристаллогидрата нитрата меди(II) получено 2,00 г остатка. Определите формулу исходной соли.

711. Какова массовая доля веществ в растворе после растворения меди в избытке 17,8%-го раствора азотной кислоты, если по окончании реакции массы кислоты и соли равны?

712. В раствор, содержащий 14,1 г нитрата меди(II) и 14,6 г нитрата ртути(II), погрузили кадмиевую пластинку массой 50 г. На сколько процентов увеличилась масса пластинки после полного выделения меди и ртути из раствора?

713. В каком соотношении (по массе) следует взять две навески меди, чтобы при внесении одной навески в концентрированную серную кислоту, а второй навески в разбавленную азотную кислоту выделились равные объемы газов?

714. Для полного хлорирования 3 г смеси порошков железа и меди потребовалось 1,12 л (н. у.) хлора. Определите массу 83,3%-й серной кислоты и массу 36,5%-й соляной кислоты, которые реагируют с 3 г этой смеси на холоде. Рассчитайте массовые доли металлов в этой смеси.

715. Медную пластинку массой 13,2 г опустили в 300 г раствора нитрата железа(III) с массовой долей соли 0,112. После выдерживания в растворе пластинку вынули, при этом оказалось, что в полученном растворе массовая доля нитрата железа(III) равна массовой доле образовавшейся соли меди(II). Определите массу пластинки, после того как ее вынули из раствора.

716. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$Cu_2O \rightarrow X_1 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow X_2 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow X_3 \rightarrow Cu_2O$

717. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемой:

$CuBr_2 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow CuBr_2$

Все вещества содержат медь; в схеме могут быть подряд только три окислительно-восстановительные реакции.

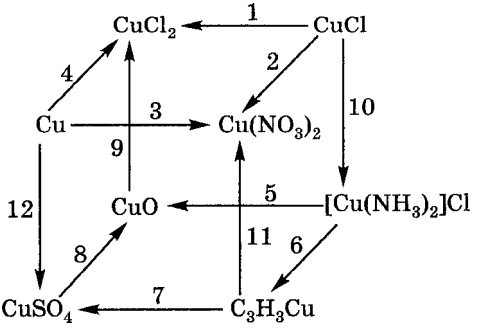
718. Определите неизвестные вещества. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:
$Cu_2S \rightarrow X_1 \rightarrow CuO \rightarrow X_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Cu$.
Укажите условия реакций.

719. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?
1) $Cu_2S + NH_4HS + H_2O$
2) $CuSO_4 + SO_2 + HCl + H_2O$
3) $CuO + NO_2 + O_2$
4) $CuS + NH_4Cl$
Напишите полные уравнения реакций.

720. В растворе массой 100 г, содержащем смесь соляной и азотной кислот, растворяется максимум 24 г оксида меди(II). После упаривания раствора и прокаливания масса остатка 29,5 г. Напишите уравнения происходящих реакций и определите массовые доли соляной и азотной кислот в исходном растворе.

721. Электролиз 400 мл 6%-го раствора сульфата меди(II) (плотность 1,02 г/мл) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 10 г. Определите массовые доли соединений в растворе после электролиза и массы продуктов, выделившихся на инертных электродах.

722. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



723. Объясните, почему хлорид серебра на свету постепенно чернеет.

724. Как из нитрата серебра в одну стадию получить оксид серебра?

725. Приведите пример растворимой в воде соли, при обработке которой щелочью образуется осадок бурого цвета, а с хлоридом натрия она дает осадок белого цвета. Напишите уравнения реакций.

726. При разложении хлорида серебра образовалось 1,08 г металла. Рассчитайте объем (н. у.) образовавшегося при этом газа.

727. При растворении 3,00 г сплава меди с серебром в концентрированной азотной кислоте получили 7,34 г смеси нитратов. Определите массовые доли металлов в сплаве.

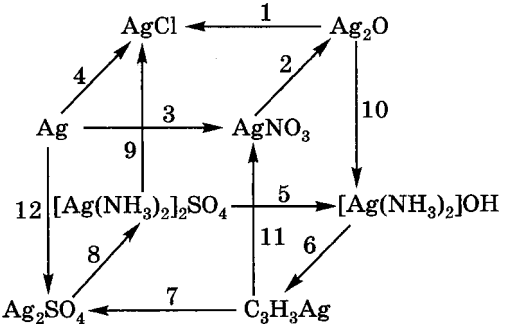
728. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$Ag \to X_1 \to AgNO_3 \to X_2 \to [Ag(NH_3)_2]OH \to X_3 \to Ag$

729. При растворении серебра в 53%-й азотной кислоте массовая доля кислоты в растворе уменьшилась до 46%. В полученном растворе кислоты растворили медь, в результате реакции массовая доля кислоты в растворе стала 39%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.

730. В раствор, содержащий 4,2 г смеси хлоридов калия и натрия, прилили раствор, содержащий 17 г нитрата серебра. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 1,27 г меди растворилось. Определите состав исходной смеси хлоридов.

731. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



732. Хром образует оксид, в котором степень окисления хрома +6. При растворении этого оксида в воде образуется кислота. Напишите структурную формулу бариевой соли этой кислоты.

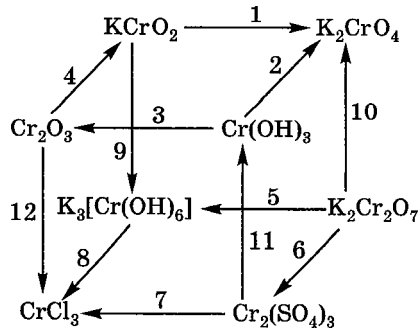
733. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$Cr \to X_1 \to Cr_2(SO_4)_3 \to X_2 \to K_2Cr_2O_7 \to X_3 \to Cr$

734. Определите неизвестные вещества. Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$Cr_2S_3 \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow{Na_2CO_3} X_2 \xrightarrow{KOH_{(изб)}} X_3 \xrightarrow{KOH,\ Cl_2} X_4$$

735. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



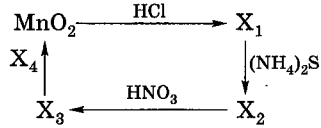
736. К 14%-му раствору нитрата хрома(III) добавили сульфид натрия. Полученный раствор отфильтровали и прокипятили (без потери воды), при этом массовая доля соли хрома в растворе уменьшилась до 10%. Определите массовые доли остальных веществ в полученном растворе.

737. Газ, полученный при обжиге 5,82 г сульфида цинка, пропустили через смесь 77,6 г 10%-го раствора хромата калия и 36,3 г 30%-го раствора гидросульфата калия. Определите массовые доли веществ в конечной смеси.

738. Как осуществить следующие превращения:
цинк → хлорид цинка → гидроксид цинка → нитрат цинка?
Напишите уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

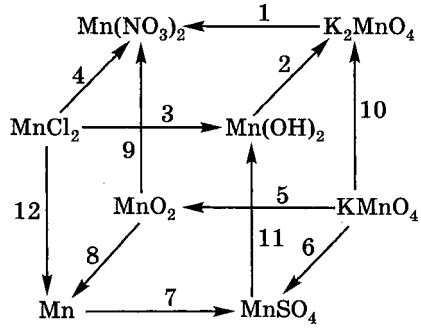
739. К 20 мл раствора $Na_2[Zn(OH)_4]$ с концентрацией 0,05 моль/л добавляли по каплям раствор, содержащий смесь хлороводорода и бромоводорода. Установлено, что максимальная масса осадка образовалась при добавлении 10 мл раствора галогеноводородных кислот. Вычислите массу осадка при добавлении 12 мл раствора смеси этих кислот.

740. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:



741. Определите неизвестные вещества. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:
$Mn \rightarrow X_1 \rightarrow Mn(NO_3)_2 \rightarrow X_2 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow X_3 \rightarrow Mn$

742. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



743. При прокаливании эквимолярной смеси нитрата, оксида и фторида двухвалентного металла масса смеси уменьшилась на 14,0 г. Определите формулы веществ и массу исходной смеси, если массовая доля металла в ней равна 77,2%.

Глава 18

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

§ 18.1. Общая характеристика

Благородными (инертными) газами называют элементы главной подгруппы VIII группы Периодической системы: *гелий* He, *неон* Ne, *аргон* Ar, *криптон* Kr, *ксенон* Xe и *радон* Rn (радиоактивный элемент). Каждый благородный газ завершает соответствующий период Периодической системы и имеет устойчивый, полностью завершенный внешний электронный уровень (табл. 18.1).

Таблица 18.1

Электронное строение благородных газов

Название и символ	Электронная конфигурация	Радиус атома, нм	Потенциал ионизации, эВ	Степени окисления
Гелий He	$1s^2$	0,122	24,6	
Неон Ne	$[He]2s^22p^6$	0,160	21,6	
Аргон Ar	$[Ne]3s^23p^6$	0,191	15,8	
Криптон Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	0,198	14,0	+2,+4
Ксенон Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	0,209	12,1	+2,+4,+6,+8
Радон Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	–	10,8	+2,+4,+6

Все благородные газы входят в состав воздуха. В 1 м^3 воздуха содержится 9,3 л аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона и 0,09 мл ксенона. После водорода гелий — самый распространенный элемент во Вселенной. Солнце примерно на 10% состоит из гелия, который образуется из водорода по реакции ядерного синтеза (β^+ — позитрон, $\bar{\nu}$ — антинейтрино):

$$4\,{}^1H \rightarrow {}^4He + 2\,\beta^+ + 2\,\bar{\nu}$$

В спектре излучения Солнца довольно интенсивно проявляются линии гелия, которые были впервые обнаружены в 1868 г. На Земле гелий был найден только в 1895 г. при спектральном анализе газов,

выделяющихся при растворении в кислотах минерала клевеита UO_2. Уран, входящий в состав минерала, самопроизвольно распадается по уравнению:

$$^{238}U \rightarrow {}^{234}Th + {}^{4}He$$

Если ядра урана распадаются в объеме образца, образующийся гелий застревает в пустотах кристаллической решетки и освобождается при растворении образца.

Остальные благородные газы были выделены из воздуха (это основной способ их получения). Первым был открыт аргон. В 1893 г. У. Рамзай и Д. Рэлей обратили внимание на то, что масса 1 л азота, выделенного из воздуха, равна 1,257 г, в то время как 1 л азота, полученного химическим путем, например разложением нитрита аммония, весит 1,251 г. Этот результат означал, что азот из воздуха содержит примесь более тяжелого газа, который был выделен путем удаления азота и назван аргоном (от *греч.* недеятельный).

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха, плохо растворимые в воде. Их температуры плавления и кипения закономерно повышаются с увеличением атомного номера (табл. 18.2).

Таблица 18.2

Физические свойства благородных газов

Атомный номер	Название и символ	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
2	Гелий He	−272 (под давл.)	−269
10	Неон Ne	−249	−246
18	Аргон Ar	−189	−186
36	Криптон Kr	−157	−153
54	Ксенон Xe	−112	−108
86	Радон Rn	−71	−65

Уникальными физическими свойствами обладает гелий. Во-первых, это единственное из известных в природе веществ, которое при атмосферном давлении остается жидким при самых низких температурах, вплоть до 0 К. Он кристаллизуется только под давлением 25 атм. Во-вторых, гелий имеет самую низкую из всех веществ температуру кипения. Наконец, самое интересное свойство гелия — сверхтекучесть[1]. При температурах ниже 2,2 К жидкий ^4He существует в виде смеси двух жидкостей, одна из которых имеет обычные свойства, а другая — аномальные. Сверхтекучий компонент

[1] Открытие этого явления принесло советским ученым две Нобелевские премии по физике (Л. Д. Ландау, 1962; П. Л. Капица, 1984). В 1938 г. Капица экспериментально обнаружил сверхтекучесть гелия, а впоследствии Ландау создал квантовую теорию сверхтекучести.

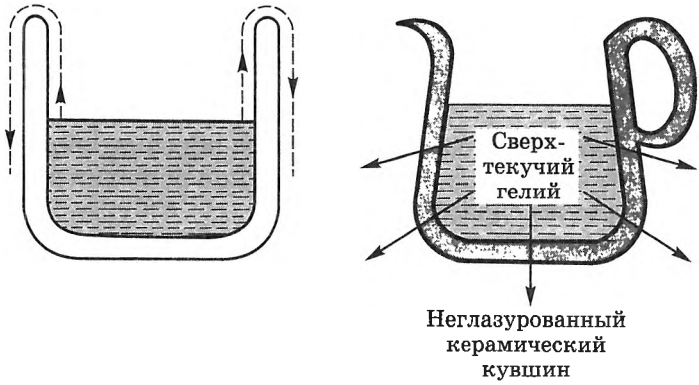


Рис. 18.1. Сверхтекучесть жидкого гелия

жидкого гелия имеет практически нулевую вязкость (в 10 млрд раз меньше, чем у воды). Это вещество способно просачиваться через мельчайшие отверстия в пористом сосуде, оно самопроизвольно вытекает из непористого сосуда, поднимаясь вверх по его стенкам (рис. 18.1), и обладает сверхвысокой теплопроводностью.

§ 18.2. Химические соединения благородных газов

Благодаря завершенности внешнего электронного уровня благородные газы химически инертны. До 1962 г. считалось, что они вообще не образуют химических соединений. В Краткой химической энциклопедии (М., 1963, т. 2) написано: «Соединений с ионной и ковалентной связями инертные газы не дают». К этому времени были получены некоторые соединения клатратного типа, в которых атом благородного газа механически удерживается в каркасе, образованном молекулами другого вещества. Например, при сильном сжатии аргона над переохлажденной водой был выделен кристаллогидрат $Ar \cdot 6H_2O$. В то же время все попытки заставить благородные газы вступать в реакции даже с самыми энергичными окислителями (такими, как фтор) заканчивались безрезультатно. И хотя теоретики во главе с Лайнусом Полингом предсказывали, что молекулы фторидов и оксидов ксенона могут быть устойчивы, экспериментаторы говорили: «Этого не может быть».

Везде на протяжении этой книги мы стараемся подчеркивать две важных идеи:

1) *в науке нет незыблемых истин*;
2) *в химии возможно АБСОЛЮТНО ВСЕ, даже то, что на протяжении десятков лет кажется невозможным или нелепым.*

Эти идеи прекрасно подтвердил канадский химик Нил Бартлетт, когда в 1962 г. получил первое химическое соединение ксенона. Вот как это было.

В одном из экспериментов с гексафторидом платины PtF_6 Бартлетт получил красные кристаллы, которые по результатам химического анализа имели формулу O_2PtF_6 и состояли из ионов O_2^+ и PtF_6^-. Это означало, что PtF_6 — настолько сильный окислитель, что отнимает электроны даже у молекулярного кислорода! Бартлетт решил окислить еще какое-нибудь эффектное вещество и сообразил, что отнять электроны у ксенона еще легче, чем у кислорода (потенциалы ионизации O_2 12,2 эВ и Xe 12,1 эВ). Он поместил в сосуд гексафторид платины, запустил туда точно измеренное количество ксенона и через несколько часов получил гексафтороплатинат ксенона.

$$Xe + PtF_6 = Xe[PtF_6]$$

Сразу вслед за этой реакцией Бартлетт осуществил реакцию ксенона с фтором. Оказалось, что при нагревании в стеклянном сосуде ксенон реагирует с фтором, при этом образуется смесь фторидов.

Фторид ксенона(II) XeF_2 образуется под действием дневного света на смесь ксенона с фтором при обычной температуре

$$Xe + F_2 = XeF_2$$

или при взаимодействии ксенона и F_2O_2 при −120 °С.

$$Xe + F_2O_2 = XeF_2 + O_2$$

Бесцветные кристаллы XeF_2 растворимы в воде. Молекула XeF_2 — линейная. Раствор XeF_2 в воде — очень сильный окислитель, особенно в кислой среде. В щелочной среде XeF_2 гидролизуется:

$$2XeF_2 + 4KOH = 2Xe + 4KF + O_2 + 2H_2O$$

Фторид ксенона(IV) XeF_4 образуется при нагревании смеси ксенона с фтором до 400 °С.

$$Xe + 2F_2 = XeF_4$$

XeF_4 образует бесцветные кристаллы. Молекула XeF_4 — квадрат с атомом ксенона в центре. XeF_4 — очень сильный окислитель, используется как фторирующий агент.

$$XeF_4 + Pt = PtF_4 + Xe$$
$$XeF_4 + 2Hg = 2HgF_2 + Xe$$

При взаимодействии с водой XeF_4 диспропорционирует.

$$6XeF_4 + 12H_2O = 2XeO_3 + 24HF + 4Xe + 3O_2$$

Фторид ксенона(VI) XeF_6 образуется из элементов при нагревании и повышенном давлении фтора.

$$Xe + 3F_2 = XeF_6$$

XeF_6 — бесцветные кристаллы. Молекула XeF_6 представляет собой искаженный октаэдр с атомом ксенона в центре. Подобно дру-

гим фторидам ксенона, XeF_6 — очень сильный окислитель и может использоваться как фторирующий агент.

$$SiO_2 + 2XeF_6 = 2XeOF_4 + SiF_4$$

XeF_6 частично разлагается водой:

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$

Оксид ксенона(VI) XeO_3 образуется при гидролизе XeF_4 (см. выше). Это белое, нелетучее, очень взрывоопасное вещество, хорошо растворимое в воде, причем раствор имеет слабокислую реакцию из-за протекания следующих реакций:

$$XeO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 \rightleftarrows H^+ + HXeO_4^-$$

При действии озона на щелочной раствор XeO_3 образуется соль ксеноновой кислоты, в которой ксенон имеет степень окисления +8.

$$XeO_3 + O_3 + 4NaOH = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O$$

Оксид ксенона(VIII) XeO_4 может быть получен при взаимодействии перксената бария с безводной серной кислотой при низких температурах.

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4\downarrow + XeO_4\uparrow + 2H_2O$$

XeO_4 — бесцветный газ, очень взрывоопасен и разлагается при температурах выше 0 °C.

$$3XeO_4 = 2XeO_3 + Xe + 3O_2$$

Из соединений других благородных газов известны KrF_2, KrF_4, RnF_2, RnF_4, RnF_6, RnO_3. Считается, что аналогичные соединения гелия, неона и аргона вряд ли будут когда-нибудь получены в виде индивидуальных веществ.

Выше мы утверждали, что в химии «возможно все». Сообщим поэтому, что соединения гелия, неона и аргона существуют в виде так называемых *эксимерных* молекул, т.е. молекул, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Например, при электрическом возбуждении смеси аргона и хлора может протекать газофазная реакция с образованием эксимерной молекулы ArCl.

$$Ar + Cl_2 \rightarrow ArCl + Cl$$

Аналогично при реакциях возбужденных атомов благородных газов можно получить целый набор двухатомных молекул, таких как He_2, HeNe, Ne_2, NeCl, NeF, HeCl, ArF и т. д. Все эти молекулы неустойчивы и не могут быть выделены в виде индивидуальных веществ, однако их можно зарегистрировать и изучить их строение с помощью спектроскопических методов. Более того, электронные переходы в эксимерных молекулах используются для получения УФ-излучения в мощных эксимерных УФ-лазерах.

§ 18.3. Применение благородных газов

Благородные газы благодаря своим необычным физическим и химическим свойствам широко применяются в технике и в научных исследованиях.

Жидкий гелий используют в лабораторных исследованиях для получения сверхнизких температур (ниже 4 К). Смесь 80% гелия и 20% кислорода применяется при дыхании водолазов как искусственная атмосфера. Гелий — самый легкий после водорода газ, поэтому его часто используют для наполнения дирижаблей, аэростатов и зондов. Подъемная сила гелия на воздухе составляет 93% подъемной силы водорода.

Неон, аргон, криптон и ксенон широко используют в светотехнике для производства газоразрядных трубок. При прохождении тока через неоновые или аргоновые трубки газ начинает светиться, что обусловлено электронными переходами (звездочка при символе элемента обозначает возбужденное электронное состояние атома).

$$Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$$

Цвет трубки зависит от давления газа.

Аргон — самый дешевый из благородных газов. Поэтому именно его используют в тех случаях, когда необходимо создать инертную атмосферу, например при проведении химических реакций, продукты которых реагируют с кислородом воздуха.

Задачи с решениями

Задача 112. При взаимодействии сульфата марганца с фторидом ксенона(II) в водном растворе выделилось 4,8 л газа (измерено при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении). Чему равна масса образовавшейся марганцовой кислоты?

Решение. Фторид ксенона(II) — очень сильный окислитель, он окисляет сульфат марганца до марганцовой кислоты и восстанавливается при этом до ксенона.

$$XeF_2 + Mn^{+2}SO_4 + H_2O \rightarrow Xe + H_2SO_4 + HF + HMnO_4$$

$$\begin{array}{r|l} 5 & Xe^{+2} + 2e \rightarrow Xe \\ 2 & Mn^{+2} - 5e \rightarrow Mn^{+7} \end{array}$$

$$5Xe^{+2} + 2Mn^{+2} = 5Xe + 2\,Mn^{+7}$$

$$5XeF_2 + 2Mn^{+2}SO_4 + 8H_2O = 5Xe + 2H_2SO_4 + 10HF + 2HMnO_4$$

$$\nu(Xe) = pV/RT = 101{,}3 \cdot 4{,}8/(8{,}31 \cdot 293) = 0{,}20 \text{ моль}$$

Согласно уравнению реакции, количество марганцовой кислоты в 2,5 раза меньше количества ксенона:

$$\nu(HMnO_4) = \nu(Xe) \cdot 2/5 = 0{,}08 \text{ моль}$$

$$m(HMnO_4) = \nu \cdot M = 0{,}08 \cdot 120 = 9{,}6 \text{ г}$$

Ответ. 9,6 г $HMnO_4$.

Задачи для самостоятельного решения

744. Напишите электронную конфигурацию атома ксенона в первом возбужденном состоянии.

745. Определите теплоту образования XeF_4 из простых веществ. Энергия связи Xe–F 130 кДж/моль, энергия связи F–F 158 кДж/моль.

746. Установите формулу фторида ксенона, если известно, что из 0,250 г этого соединения может быть получено 27 мл (н. у.) ксенона.

747. При взаимодействии бромата калия с фторидом ксенона(II) в щелочном растворе выделилось 3,6 л газа (измерено при температуре 20 °C и нормальном атмосферном давлении). Вычислите массу образовавшегося пербромата калия.

748. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $XeF_2 + Cr(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow \ldots$
2) $XeF_2 + KCl + H_2O \rightarrow Cl_2 + \ldots$
3) $XeF_2 + S \rightarrow \ldots$
4) $XeF_2 + KOH \rightarrow O_2 + \ldots$

Составьте электронные схемы.

749. Напишите уравнения следующих реакций:

1) $XeF_4 + KI \rightarrow I_2 + \ldots$
2) $XeF_4 + MnCl_2 + H_2O \rightarrow Xe + \ldots$
3) $XeF_6 + H_2O \rightarrow XeO_3 + \ldots$
4) $XeO_3 + MnO_2 + KOH \rightarrow Xe + \ldots$

Часть III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 19

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 19.1. Предмет органической химии. Теория строения органических соединений

Элемент углерод проявляет особые свойства: атомы углерода могут связываться друг с другом, образуя длинные цепи или циклы. Именно благодаря этому свойству углерода мы имеем *миллионы органических соединений*, изучению которых посвящена огромная область химии — *органическая химия*.

Органическая химия — это химия соединений углерода. Согласно другому определению, *органическая химия* — это химия углеводородов и их производных.

Несколько причин обусловили проявление углеродом отмеченных выше свойств. Энергия связи (прочность связи) C—C сопоставима с прочностью связей C—O (для сравнения: связь Si—O намного прочнее связи Si—Si; см. табл. 14.1 и § 14.4). Атом углерода имеет возможность осуществить не один, а три типа гибридизации орбиталей.

1) При sp^3-гибридизации образуются четыре гибридные орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию; с их участием образуются простые *ковалентные* связи.

2) При sp^2-гибридизации образуются три гибридные орбитали в одной плоскости, в комбинации с негибридной орбиталью они образуют *двойные кратные* связи.

3) С участием *sp*-гибридных орбиталей, имеющих линейную ориентацию, и негибридных орбиталей между атомами углерода возникают *тройные кратные* связи.

Хорошо известно, что атомы углерода способны образовывать простые, двойные и тройные связи не только друг с другом, но и с другими элементами. Современная теория строения молекул (*см.* гл. 3) объясняет существование огромного числа органических соединений, а также взаимосвязи свойств этих соединений и их строения. Основные положения *теории химического строения* были разработаны выдающимся русским ученым А. М. Бутлеровым и из-

ложены им в докладе «О теории химического строения» на Международном съезде естествоиспытателей в 1861 г.

Теория строения органических соединений. Основные положения этой теории (иногда ее называют *структурной*) сводятся к следующему:

1) атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности; углерод во всех органических соединениях *четырехвалентен*;
2) свойства вещества *определяются* не только качественным составом, но и его *строением*, взаимным влиянием атомов, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных;
3) *строение* молекул вещества можно *установить* путем изучения его химических свойств.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждому органическому соединению отвечает *одна* химическая *формула, отражающая его строение*. Такой вывод теоретически обосновывал хорошо известное уже тогда явление **изомерии**, открытое в 1830 г.

Изомеры — вещества с *одинаковым молекулярным составом*, но с *разными свойствами*.

Существование **изомеров** потребовало использования не только простых молекулярных формул, но и *структурных* формул, отражающих порядок связи атомов в молекуле.

! Химические связи в молекуле с учетом валентности элементов изображают с помощью структурных формул.

Органические соединения имеют огромное значение уже потому, что жизнь на Земле связана с их возникновением и превращениями. В природе органические соединения чаще всего встречаются в виде сложных сочетаний и лишь изредка их можно обнаружить в чистом виде (например, хлопок — это весьма чистая целлюлоза или камни в желчном пузыре могут состоять почти из чистого холестерина). Органические вещества служат животным и людям пищей (зерно, мясо) и издавна используются как сырье, например, при производстве тканей (шерсть, хлопок, лен и т. д.). В современном мире очень важную роль играют синтетические высокомолекулярные соединения, производство которых достигает сотен миллионов тонн в год и которые нашли применение в самых разных отраслях промышленности как конструкционные материалы, синтетические волокна, клеи и т. д. (гл. 32). Многие синтетические материалы по своим свойствам превосходят природные.

В повседневной жизни нас повсюду сопровождают органические соединения. Это компоненты нашей пищи и сырье, например, для легкой промышленности, почти все фармацевтические препараты, различные моющие средства и другие средства гигиены, в том числе

мыло, а также удобрения, пестициды (вещества, применяемые для уничтожения вредителей растений и животных) и т. д.

Основным сырьем для производства большинства органических соединений служат нефть и природный газ. Химические технологии для переработки этого сырья разрабатывает и развивает *нефтехимия*, достижения которой внедряются в нефтехимическую промышленность.

§ 19.2. Классификация органических соединений

Огромная «армия» органических соединений нуждается в классификации. Для отнесения соединения к определенному классу и правильного построения названия следует выделить *углеродный скелет* (главную цепь) и *функциональные группы*.

Углеродный скелет — это последовательность из атомов углерода, соединенных между собой химическими связями.

Фунциональная группа (или функция) — это группа атомов, как правило, не входящих в углеродный скелет, или несколько атомов углерода в скелете, связи между которыми отличны от простых (одинарных) углерод-углеродных (например, кратные связи в углеводородах); в состав функциональных групп могут входить наряду с углеродом и водородом (а в некоторых функциях нет ни углерода, ни водорода) атомы других элементов — кислород, азот, сера и т. д.

В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на *ациклические* (их простейшие представители — *алифатические углеводороды*) и *циклические* (рис. 19.1).

Ациклические соединения — соединения с открытой (*незамкнутой*) углеродной цепью; они могут быть *насыщенными* (алканы и их производные) и *ненасыщенными* (алкены, алкадиены, алкины и их производные).

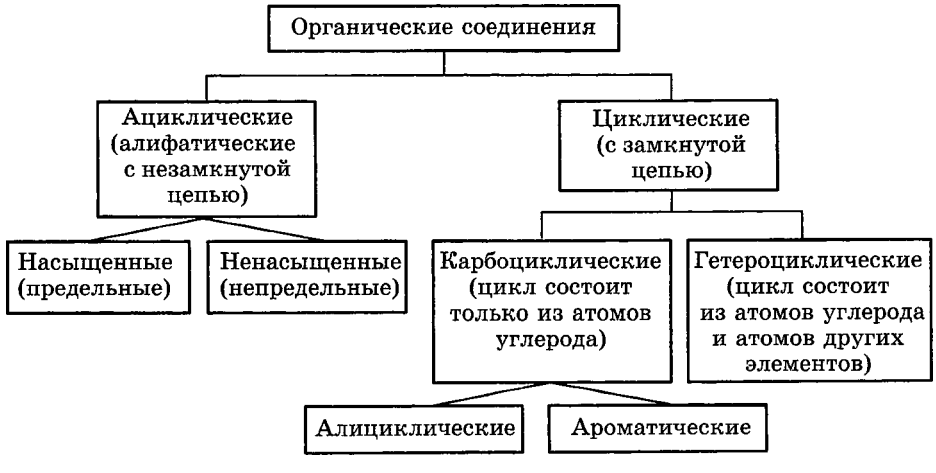
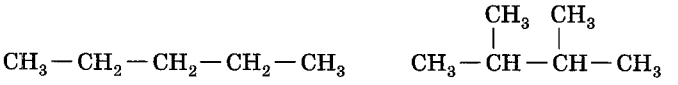


Рис. 19.1. Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета

Ациклические скелеты бывают *неразветвленными* (например, *н*-пентан) и *разветвленными* (например, 2,3-диметилбутан):

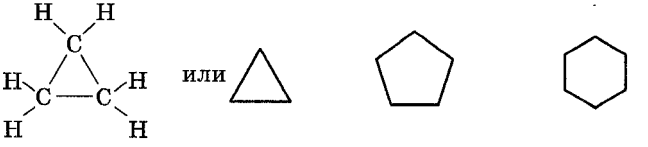


н-пентан 2, 3-диметилбутан

Циклические соединения — соединения с *замкнутой* цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают *карбоциклические* и *гетероциклические* соединения.

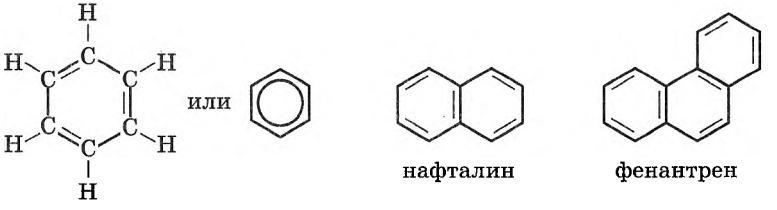
Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Их делят на две существенно различающиеся по химическим свойствам группы: алифатические циклические (сокращенно *алициклические*) и *ароматические* соединения.

Простейший представитель насыщенных алициклических углеводородов (циклоалканов) — циклопропан, содержащий трехчленный цикл. Число атомов углерода в циклах может быть различным. Известны большие циклы (макроциклы), состоящие из 30 и более атомов углерода.



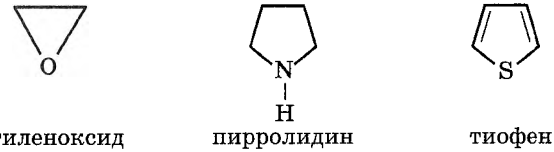
циклопропан (развернутая и сокращенная запись) циклопентан циклогексан

Родоначальник ароматических углеводородов (аренов) — бензол. Нафталин и фенантрен относятся к полициклическим аренам; они содержат бензольные кольца, имеющие общие связи (другое название этих соединений — конденсированные арены, см. § 23.1).



бензол (развернутая и сокращенная запись) нафталин фенантрен

Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов, называемых гетероатомами (от греч. heteros — другой, иной), — кислород, азот, серу и другие.



этиленоксид пирролидин тиофен

В углеродных скелетах полезно классифицировать отдельные атомы углерода по числу химически связанных с ними атомов углерода. Если атом углерода связан с *одним* атомом углерода, его называют *первичным*, с *двумя* — *вторичным*, с *тремя* — *третичным* и с *четырьмя* — *четвертичным*.

Поскольку атомы углерода могут образовывать между собой не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи, соединения, содержащие только одинарные связи углерод–углерод, называют **насыщенными**, соединения с кратными углерод-углеродными связями **ненасыщенные**.

Углеводороды — это соединения, в которых атомы углерода связаны только с атомами водорода. В органической химии углеводороды признаны *родоначальными структурами*, поэтому разнообразные органические соединения рассматриваются как производные углеводородов, полученные введением в них функциональных групп.

Функциональные группы. В большинстве органических соединений, кроме атомов углерода и водорода главной цепи, содержатся атомы углерода (и водорода), а также атомы других элементов, не входящие в скелет. Эти атомы или группы атомов, во многом определяющие химические и физические свойства органического соединения, называют **функциональными группами**.

Функциональная группа — признак, по которому соединения относят к тому или иному классу. Важнейшие функциональные группы приведены в таблице 19.1.

Соединения, которые содержат несколько функциональных групп, называют **полифункциональными**.

Соединения даже с разным числом атомов углерода, но имеющие одинаковые функциональные группы, обладают весьма похожими физическими и химическими свойствами.

Таблица 19.1

Важнейшие функциональные группы

Функциональная группа		Класс соединения
Обозначение	Название	
–F, –Cl, –Br, –I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
–OH	Гидроксильная группа	Спирты, фенолы
>C=O	Карбонильная группа	Альдегиды, кетоны
–COOH	Карбоксильная группа	Карбоновые кислоты
$-NH_2$, >NH, >N–	Аминогруппа	Амины
$-NO_2$	Нитрогруппа	Нитросоединения
$-SO_3H$	Сульфогруппа	Сульфокислоты

Гомологи — *это соединения, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся по составу на целое число групп* CH_2. Совокупность всех гомологов образует **гомологический ряд**.

§ 19.3. Номенклатура органических соединений

В современной химии используется международная систематическая номенклатура ИЮПАК (от англ. IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии). Следуя правилам этой номенклатуры, можно однозначно назвать любое химическое соединение, отобразив его строение и, наоборот, по названию соединения представить строение его молекулы с помощью структурной формулы.

Систематическая номенклатура. Из вариантов систематических номенклатур, рекомендуемых ИЮПАК, чаще всего используется *заместительная номенклатура*. Само название номенклатуры показывает, что в соединении выделяется некая *основа*, в которой произведено *замещение* атомов водорода на иные атомы или группы. Для понимания общих принципов построения названий органических соединений по заместительной номенклатуре необходимо в первую очередь усвоить номенклатуру углеводородов.

Согласно правилам ИЮПАК, название органического соединения состоит из названия главной цепи (корень слова), определяющей родоначальную структуру, и названий функциональных групп (заместителей в главной цепи) в виде префиксов (приставок) и суффиксов.

Для правильного построения названия надо выбрать главную цепь и пронумеровать атомы в ней.

Заместитель — любой атом или группа атомов, замещающих атом водорода в родоначальной структуре.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу.

В первую очередь определяют *характеристическую группу* (если она присутствует). Если характеристических групп в соединении несколько, выделяют *старшую характеристическую группу*. Для характеристических групп установлен условный порядок старшинства. В таблице 19.2 эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Затем определяют *родоначальную структуру*, в которую обязательно должна входить старшая характеристическая группа.

Как видно из таблицы 19.2, некоторые характеристические группы, а именно галогены, нитро- и алкоксигруппы, отражаются в названии только в виде префиксов, например бромметан, этоксиэтан, нитробензол.

Таблица 19.2

Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

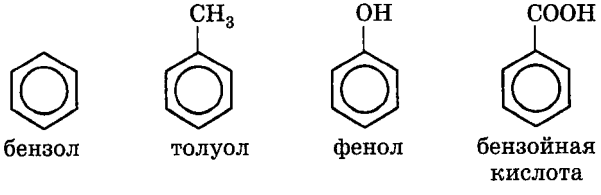
Характеристическая группа[a]		Префикс	Суффикс
Убывание старшинства	—(C)OOH	—	-овая кислота
	–COOH	карбокси-	-карбоновая кислота
	$-SO_3H$	сульфо-	-сульфокислота
	–(C)H=O	оксо-	-аль
	–CH=O	формил-	-карбальдегид
	>C=O	оксо-	-он
	–OH	гидрокси-	-ол
	–SH	меркапто-	-тиол
	$-NH_2$ (>NH, >N–)	амино-	-амин
	$-NO_2$	нитро-	
	–OR	алкокси-	
	–F, –Cl, –Br, –I	фтор-, хлор-, бром-, иод-	
	–Hal	галоген-	

[a] Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

Нумерацию атомов углерода в главной цепи начинают с того конца цепи, ближе к которому находится старшая группа. Если таких возможностей оказывается несколько, нумерацию проводят таким образом, чтобы либо кратная связь, либо другой заместитель, имеющийся в молекуле, получили наименьший номер.

В *карбоциклических* соединениях нумерацию начинают от того атома углерода, при котором находится старшая характеристическая группа. Если при этом невозможно выбрать однозначную нумерацию, цикл нумеруют так, чтобы заместители имели наименьшие номера.

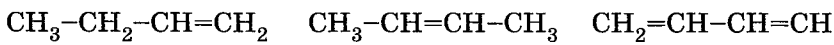
В циклических углеводородах выделен особый класс *ароматических углеводородов*, в молекулах которых имеется бензольное кольцо (см. выше). Для некоторых ароматических углеводородов используют тривиальные названия (разрешены правилами ИЮПАК): бензол, толуол, фенол, бензойная кислота.



бензол толуол фенол бензойная кислота

Внимание! Группа C_6H_5, образованная из бензола, называется *фенилом* (а не бензилом). *Бензил* $C_6H_5CH_2$ — группа, образованная от толуола.

Составление названия органического соединения. Итак, основу названия соединения составляет корень слова, обозначающий предельный углеводород с тем же числом атомов, что и главная цепь (например, *мет-*, *эт-*, *проп-*, *бут-*, *пент-*, *гекс-* и т. д.). Затем следует суффикс, характеризующий степень насыщенности: *-ан*, если в молекуле нет кратных связей, *-ен* при наличии двойных связей и *-ин* для тройных связей, например пентан, пентен, пентин. Если в молекуле несколько кратных связей, в суффиксе указывают число таких связей, например: *-диен*, *-триен*, а после суффикса обязательно арабскими цифрами указывают положение кратной связи (например, бутен-1, бутен-2, бутадиен-1,3).

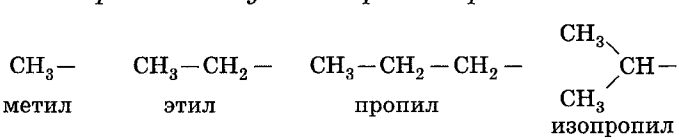


бутен-1 бутен-2 бутадиен-1,3

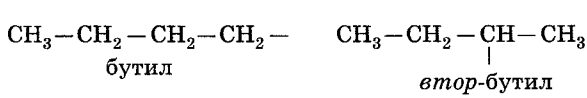
Далее в суффикс выносят название самой старшей характеристической группы в молекуле с указанием ее положения цифрой. Прочие заместители обозначают с помощью приставок. При этом заместители перечисляют не в порядке старшинства, а по алфавиту. Положение заместителя указывают цифрой перед приставкой, например: 3-метил-; 2-хлор- и т. д. Если в молекуле имеется несколько одинаковых заместителей, перед названием соответствующей группы словом указывают их количество (например, диметил-, трихлор- и т. д.). Все цифры в названиях молекул отделяют от слов дефисом, а друг от друга запятыми.

Углеводородные радикалы (заместители) имеют свои названия.

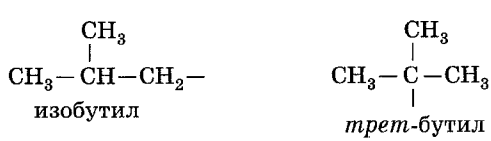
Предельные углеводородные радикалы



метил этил пропил изопропил



бутил *втор*-бутил

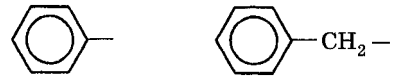


изобутил *трет*-бутил

Непредельные углеводородные радикалы

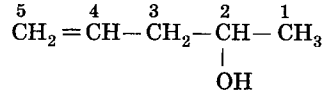
$CH_2=CH-$	$HC\equiv C-$	$CH_2=CH-CH_2-$
винил	этинил	аллил

Углеводородные радикалы с бензольным кольцом



фенил бензил

Например, составим название следующего соединения:



Для этого надо последовательно выполнить следующее.

1. Выбор цепи (углеродного скелета) однозначен; следовательно, корень слова — *пент*. Далее следует суффикс *-ен*, указывающий на наличие кратной связи.
2. Порядок нумерации обеспечивает старшей группе (–OH) наименьший номер.
3. Полное название соединения заканчивается суффиксом, обозначающим старшую группу (в данном случае *-ол* указывает на наличие гидроксильной группы); положение двойной связи и гидроксильной группы указано цифрой.
   Следовательно, название этого соединения — **пентен-4-ол-2**.

Рационально-функциональная номенклатура. Эта номенклатура ИЮПАК предлагает положить в основу названия вещества название класса или функциональной группы и добавлять к этой основе название углеводородного радикала. Рационально-функциональную номенклатуру используют для галогенопроизводных, спиртов, простых эфиров и особенно аминов.

C_4H_9Cl	C_2H_5OH
бутилхлорид	этиловый спирт
$C_3H_7OC_3H_7$	$C_2H_5NH_2$
дипропиловый эфир	этиламин
$(C_2H_5)_2NH$	$(CH_3)_2NC_4H_9$
диэтиламин	диметилбутиламин

В этой номенклатуре, как и в заместительной номенклатуре, широко используют исторически сложившиеся тривиальные названия органических соединений, например ацетон, уксусная кислота, формальдегид и т. д.

§ 19.4. Изомерия органических соединений

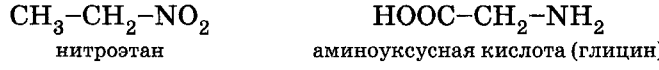
Способность атомов углерода к образованию четырех ковалентных связей, в том числе с другими атомами углерода, обусловливает возможность существования нескольких соединений одного элементного состава — изомеров. Все изомеры делят на две большие группы — *структурные изомеры* и *стереоизомеры* (пространственные изомеры).

Структурными называют изомеры, отвечающие различным структурным формулам органических соединений (*с разным порядком соединения атомов*).

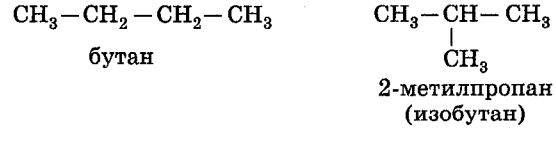
Стереоизомеры — это соединения, имеющие одинаковый состав и одинаковый порядок соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве.

Структурные изомеры. В соответствии с приведенной выше классификацией органических соединений среди структурных изомеров выделяют три группы.

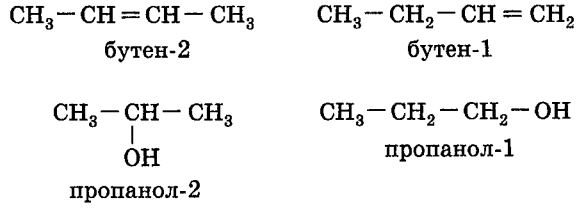
1) Соединения, содержащие разные функциональные группы и относящиеся к разным классам органических соединений, например:



2) Соединения с разными углеродными скелетами:



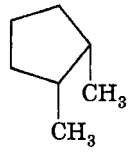
3) Соединения, отличающиеся положением заместителя или кратной связи в молекуле:



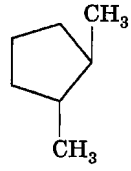
Стереоизомеры (пространственные изомеры) можно разделить на геометрические и оптические.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. В таких молекулах часто возможно разместить условную плоскость таким образом, что заместители у разных атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис-*) или по разные стороны (*транс-*) этой плоскости. Если изменение ориен-

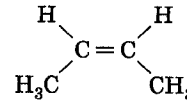
тации этих заместителей относительно плоскости возможно только путем разрыва одной из химических связей, — это геометрические изомеры.



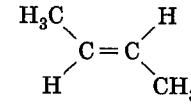
цис-1,2-диметилциклопентан



транс-1,2-диметилциклопропан

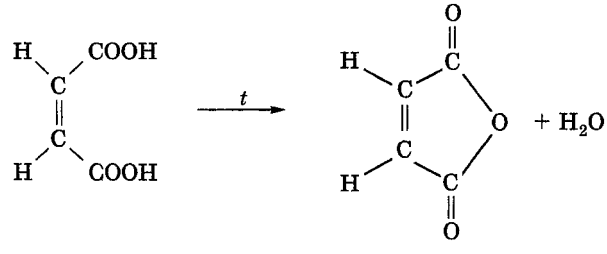


цис-бутен-2



транс-бутен-2

Геометрические изомеры могут существенно отличаться по физическим и химическим свойствам. Так, *цис*- и *транс*-изомеры бутендиовой кислоты (малеиновая и фумаровая кислоты соответственно) по-разному ведут себя при нагревании. Малеиновая кислота превращается в циклический ангидрид:

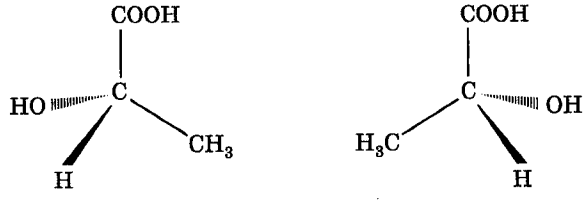


Фумаровая кислота в этих условиях ангидрида не образует.

Оптическими изомерами называют молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы. Их можно разделить на два типа: *энантиомеры* и *диастереомеры*.

Энантиомерия характерна для молекул, имеющих один **асимметрический атом** углерода, т. е. атом, связанный с четырьмя разными атомами или группами атомов. Молекулы энантиомеров относятся друг к другу, как предмет и несовместимое с ним зеркальное отображение. Энантиомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, но отличаются знаком вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света.

В виде энантиомеров существует, например, молочная кислота $CH_3–CH(OH)–COOH$:



Диастереомеры — пространственные изомеры, молекулы которых не являются зеркальными изображениями друг друга. Диастереоизомерия возникает, когда соединение имеет несколько стереоцентров. У диастереомеров разные физические и химические свойства.

§ 19.5. Взаимное влияние атомов в молекуле и реакционная способность органических соединений

В органическом соединении атомы соединены в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом атомы одного и того же элемента в соединении могут иметь разную электроотрицательность. Важные характеристики связи — *полярность* и *прочность* (*энергия образования*), а значит, реакционная способность молекулы (возможность вступать в те или иные химические реакции) в значительной степени определяется электроотрицательностью.

Электроотрицательность атома углерода зависит от типа гибридизации атомных орбиталей. Вклад *s*-орбитали меньше при sp^3- и больше при sp^2- и *sp*-гибридизации.

Все атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга в основном по системе ковалентных связей. Смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей называется **электронным эффектом.**

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды (частичный заряд обозначают греческой буквой δ — «дельта»). Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ-связи на себя, приобретает отрицательный заряд δ−. В паре атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют *акцептором электронов*. У его партнера по σ-связи имеется дефицит электронной плотности — равный по величине частичный положительный заряд δ+; такой атом — *донор электронов*.

Смещение электронной плотности по цепи σ-связей называют **индуктивным эффектом** и обозначают буквой *I*.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Смещение электронной плотности σ-связей показывают простой (прямой) стрелкой (→ или ←).

В зависимости от того, уменьшается или увеличивается электронная плотность атома углерода, индуктивный эффект называют отрицательным (−*I*) или положительным (+*I*). Знак и величина индуктивного эффекта определяются разностью электроотрицательностей атома углерода и другого атома или функциональной группы, связанной с ними, т.е. оказывающей влияние на этот атом углерода.

Электроноакцепторные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ-связи от атома угле-

рода к себе, проявляют *отрицательный индуктивный эффект* (*−I*-эффект).

Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, вызывающие смещение электронной плотности к атому углерода (от себя), проявляют *положительный индуктивный эффект* (*+I*-эффект).

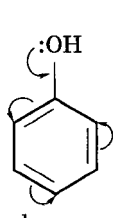
+I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т. е. алкилы (метил, этил и т. д.). Многие функциональные группы оказывают *−I*-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Индуктивный эффект проявляется также в углерод-углеродной связи, если атомы углерода различаются по типу гибридизации. Например, в молекуле пропена метильная группа проявляет *+I*-эффект, поскольку атом углерода в ней находится в sp^3-гибридном состоянии, а sp^2-гибридный атом при двойной связи выступает в роли электроноакцептора, так как имеет более высокую электроотрицательность:

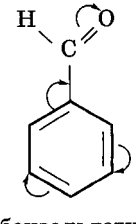
$$CH_3 \rightarrow CH{=}CH_2$$

При передаче индуктивного эффекта метильной группы на двойную связь в первую очередь ее влияние испытывает подвижная π-связь.

Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π-связям, называют **мезомерным эффектом** (*M*). Мезомерный эффект также может быть отрицательным и положительным. В структурных формулах мезомерный эффект показывают изогнутой стрелкой от середины связи с избыточной электронной плотностью, направленной на то место, куда смещается электронная плотность. Например, в молекуле фенола гидроксильная группа обладает *+M*-эффектом: неподеленная пара электронов атома кислорода взаимодействует с π-электронами бензольного кольца, увеличивая электронную плотность в нем. В бензальдегиде карбонильная группа с *−M*-эффектом оттягивает электронную плотность из бензольного кольца на себя.



фенол



бензальдегид

Электронные эффекты приводят к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. *Это определяет реакционную способность молекулы.*

§ 19.6. Общая характеристика органических реакций

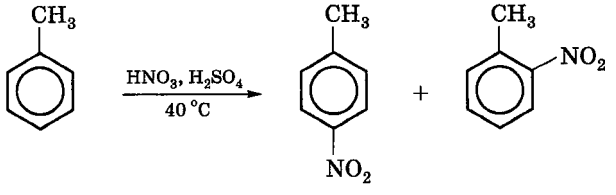
Приступая к изучению химических свойств органических соединений, необходимо ознакомиться с некоторыми общими подходами к оценке их реакционной способности.

Реакции органических соединений подчиняются тем же законам, что и реакции неорганических соединений, хотя и имеют некоторые специфические особенности.

В неорганических реакциях обычно участвуют ионы; реакции протекают очень быстро (иногда мгновенно) и при нормальной температуре. *В реакциях органических соединений обычно участвуют молекулы*, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. *Эти реакции протекают медленнее ионных*, нередко десятки часов, для их успешного осуществления во многих случаях необходимо применять повышенную температуру, повышенное давление и катализаторы.

Органические реакции, в отличие от неорганических, *редко приводят к высокому выходу продукта*. Обычно протекает не одна, а несколько реакций, некоторые из них при данных условиях преобладают. Поэтому выходы в таких реакциях редко достигают 100%, и химик-органик обычно удовлетворен, если получает 70–80%-й выход нужного соединения[1]. Во многих реакциях выходы составляют менее 50%.

Указанные обстоятельства определяют способ записи органических реакций. Почти все органические реакции, за редкими исключениями, записывают не с помощью химических уравнений, а с помощью *схем*, где обычно не приведены стехиометрические соотношения, но подробно описан способ (условия) проведения реакции. Так, схема

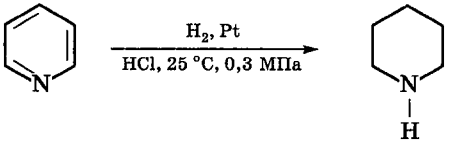


(19.1)

показывает, что нитрование толуола проводится смесью азотной и серной кислот (так называемой «нитрующей смесью») при температуре 40 °С; при этом образуются и *орто*-, и *пара*-производные. Исходные соединения (в данном случае толуол и азотная кислота) называют *реагентами*, изомеры нитротолуола — *продуктами реакции*. Серная кислота в реакции играет роль дегидратирующего агента, связывая образующуюся воду.

[1] Конечно же, и неорганические реакции далеко не всегда протекают до конца. Подробно об этом мы говорили в §§ 5.3, 5.4.

Другая схема показывает, что пиридин можно восстановить до пиперидина водородом в присутствии платинового катализатора и хлороводородной кислоты при температуре 25 °С и давлении 0,3 МПа.



Классификация органических реакций. Чаще всего органические реакции классифицируют по типу разрыва химических связей в реагирующих частицах. Можно выделить две большие группы реакций — радикальные и ионные.

При **радикальных реакциях** происходит гомолитический разрыв ковалентной связи, когда пара электронов связи делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате гомолитического разрыва образуются свободные радикалы.

$$X : Y \rightarrow X^{\bullet} + {}^{\bullet}Y$$

Нейтральный атом или частицу с неспаренным электроном называют **свободным радикалом.**

Ионные реакции идут с гетеролитическим разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются при одной частице.

$$X : Y \rightarrow X^{+} + :Y^{-}$$

В результате гетеролитического разрыва связи образуются заряженные частицы: нуклеофильная и электрофильная.

Нуклеофильная частица (**нуклеофил**) — частица, имеющая пару электронов на внешнем электронном уровне. За счет пары электронов нуклеофил способен образовывать новую ковалентную связь.

Электрофильная частица (**электрофил**) — частица, имеющая свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Свободные (вакантные, незаполненные) орбитали электрофил предоставляет электронам той частицы, с которой взаимодействует, для образования ковалентной связи.

Частицу с положительным зарядом *на атоме углерода* называют **карбокатионом.**

Согласно другой классификации, органические реакции делят на *термические*, протекающие в результате столкновений молекул при их тепловом движении, и *фотохимические*, при которых молекулы, поглощая квант света $h\nu$, переходят в более высокие энергетические состояния и далее подвергаются химическим превращениям. Для одного и того же исходного соединения термическая и фотохимическая реакции часто приводят к разным продуктам. Классический

пример — термическое и фотохимическое хлорирование бензола: в первом случае образуется хлорбензол, во втором — гексахлорциклогексан (гл. 23).

Как и в неорганической химии, в органической химии реакции часто классифицируют по *структурному признаку*. В органической химии все структурные изменения рассматривают относительно атома углерода, участвующего в реакции. Приведем примеры таких реакций.

Реакция *присоединения*

$$R{-}CH{=}CH_2 + XY \longrightarrow RCHX{-}CH_2Y$$

Реакция *замещения*

$$R{-}CH_2X + Y \longrightarrow R{-}CH_2Y + X$$

Реакция *отщепления* (*элиминирования*)

$$R{-}CHX{-}CH_2Y \longrightarrow R{-}CH{=}CH_2 + XY$$

Перегруппировка (реакция изомеризации)

$$CH_2{=}CH{-}OH \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

В большинстве случаев молекула отщепляется (элиминируется) от двух соседних атомов углерода, что сопровождается образованием между ними кратной связи. Такая реакция называется *1,2-элиминированием*.

Наряду с приведенной классификацией часто встречаются другие типы реакций. Ниже приведены некоторые из этих реакций.

Окисление — реакция, при которой под действием окисляющего реагента[1)] вещество соединяется с кислородом (либо другим электроотрицательным элементом, например галогеном) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода).

$$CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$

$$CH_3OH \xrightarrow{[O]} CH_2O + H_2O$$

$$CH_3OH \xrightarrow{[кат]} CH_2O + H_2$$

Отщепление водорода в последнем примере называется *дегидрированием* и проводится с помощью катализатора.

Восстановление — реакция, обратная окислению. Под действием восстанавливающего реагента соединение принимает атомы водорода или теряет атомы кислорода.

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{[H]} CH_3CH(OH)CH_3$$

[1)] В схеме реакции окислитель часто обозначается символом [O], а восстановитель — символом [H].

Гидрирование — *частный случай реакции восстановления.* Водород присоединяется по кратной связи (в том числе в ароматическом ядре в присутствии катализатора (см. гл. 21–23).

Конденсация — реакция, при которой происходит удлинение углеродной цепи. Сначала происходит присоединение, за которым обычно следует элиминирование.

Пиролиз — реакция, при которой вещество подвергается термическому разложению без доступа воздуха (и обычно при пониженном давлении) с образованием одного или нескольких продуктов. Пример пиролиза — сухая перегонка каменного угля (карбонизация) (см. § 19.7).

Некоторые реакции получают названия по продуктам, к которым они приводят. Так, если в молекулу вводится метильная группа, говорят о *метилировании*, если ацетил, — об *ацетилировании*, если хлор, — о *хлорировании* и т. д.

Реакции *полимеризации* и *поликонденсации* обсуждаются в гл. 32.

§ 19.7. Получение органических соединений в промышленности

В современном мире органические соединения имеют разнообразные применения, причем в огромных, все возрастающих количествах. Поэтому-то так активно создаются промышленные технологии для производства различных органических соединений. Дешевым доступным сырьем для этих производств давно служат каменный уголь, природный газ и нефть.

При сухой перегонке каменного угля (нагревании угля без доступа воздуха; этот процесс называют также карбонизацией), т. е. при пиролизе угля, было впервые получено сырье для промышленной технологии синтетических красителей. Благодаря этой технологии появилось современное лакокрасочное производство. В дальнейше́м успехи науки и техники способствовали усовершенствованию других важных промышленных технологий, например процессов спиртового брожения, метанового брожения (для переработки органических отходов с целью получения биогаза и других видов биотоплива), производства растительных и животных жиров и других.

В настоящее время более 90% всех синтезируемых органических соединений получают из природного газа и нефти. Область науки, которая изучает процессы, связанные с использованием нефти и природного газа как источников химического сырья и дальнейшей переработкой этого сырья, называют **нефтехимией**.

Лабораторные и промышленные способы получения органических соединений. Подходы при оценке и планировании лабораторного способа и промышленной технологии получения орга-

нических соединений *принципиально различаются*. Например, в лабораторном синтезе стоимость химикатов обычно не имеет решающего значения, поскольку синтез проводится в сравнительно малых масштабах. Поэтому при лабораторном восстановлении кетонов в спирты можно использовать дорогостоящий алюмогидрид лития, в то время как в промышленности для этих целей применяют дешевые водород и никелевый катализатор. Другой пример дешевого реагента в промышленных технологиях — кислород воздуха, который используется в процессах каталитического окисления. Главное требование промышленности — дешевое и доступное в больших количествах сырье (исходный материал), его подготовка и получение из природного сырья (чаще всего это природный газ и нефть) не должны требовать сложных технологий. Применяемые растворители тоже должны быть дешевыми и негорючими (по возможности).

Другая проблема заключается в том, что многие химические вещества могут быть ядовитыми. В лабораторном синтезе допускается использование подобных опасных соединений, если работа выполняется в вытяжном шкафу или, в крайнем случае, в защитной маске. Применение таких соединений в производственном процессе нежелательно, если не сказать, недопустимо, поскольку существует постоянная угроза утечек их в воздух или попадания в сточные воды.

В промышленности работают по возможности при нормальных или умеренно повышенных температурах, так как подвод тепла в больших количествах удорожает продукцию. Однако в промышленности, вообще говоря, проще применять высокие температуры.

Другое важное различие заключается в том, что в лаборатории чаще всего работают с чистыми веществами, а на производстве обычно имеют дело со смесями. Аналогично при лабораторных синтезах стремятся получить чистый продукт, а в промышленных синтезах иногда удовлетворяются смесями, которые часто находят выгодное непосредственное применение (например, бензин). Если нужно разделить такие смеси, используют всевозможные непрерывные процессы, которые, хотя и требуют много времени (и поэтому обычно совершенно непригодны в лабораторной практике), но зато эффективны. Другое большое достоинство промышленных процессов заключается в том, что при малом выходе продуктов можно организовать циклическое введение в процесс непрореагировавших исходных веществ и достичь тем самым практически полной их переработки. Такой процесс очень экономичен, но в лабораторных условиях осуществляется с большим трудом.

Из всех приведенных выше доводов ясно, что многие реакции, успешно применяемые в лаборатории, не годятся для химической промышленности, и наоборот.

Природный газ и нефть. *Природный газ* представляет собой смесь газов, состав которой зависит от месторождения. Иногда это почти чистый метан, но обычный состав природного газа таков: около 75% метана, 15% этана и 5% пропана, а также небольшие количества других примесей, прежде всего высших алканов, азота, диоксида углерода и (не всегда) гелия. Природный газ широко используют в промышленности как топливо; в то же время алканы природного газа, прежде всего метан, — важное химическое сырье. Большое значение имеет каталитическое разложение содержащегося в природном газе метана водяным паром при высоких температурах; при этом образуется смесь водорода и оксида углерода(II), так называемый *синтез-газ.*

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[700–900\ ^\circ C]{Ni} 3H_2 + CO \qquad (19.2)$$

Газовая смесь, получаемая при взаимодействии раскаленного кокса с водяным паром, содержит также водород и оксид углерода(II) и называется *водяным газом.*

$$C + H_2O \xrightarrow{1000\ ^\circ C} H_2 + CO \qquad (19.3)$$

Из оксида углерода(II) и водорода под давлением до 250 атм в присутствии катализаторов получают *метанол.*

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad (19.4)$$

Природный газ обычно сопровождает залежи нефти, но известны и самостоятельные месторождения газа.

Нефть — темная, маслянистая, не растворяющаяся в воде жидкость, содержащая главным образом *неразветвленные и разветвленные алканы, циклоалканы,* а иногда и другие углеводороды (примерно до 50 атомов углерода в молекуле). Состав нефти зависит от месторождения. Сжигание природного газа и нефтепродуктов с целью получения энергии следует считать неэффективной технологией. Энергию можно получать и другим способом (без сжигания углеводородов), а вот подыскать столь же полезный источник сырья для химической промышленности, как природный газ и нефть, невозможно. Об этом очень эмоционально сказал Д. И. Менделеев: «Сжигать нефть — все равно, что топить печь ассигнациями».

Происхождение нефти и природного газа еще не выяснено во всех подробностях, но бесспорно, что нефть образовалась при разложении остатков растительных и животных организмов (в том числе и морского планктона) в течение долгих геологических периодов. Этот сложный процесс начался свыше миллиарда лет назад и протекал под действием микроорганизмов без доступа воздуха при повышенных температурах и давлениях.

Переработка нефти. *Дробная перегонка* сырой нефти приводит к ее разделению на фракции, кипящие в широком температурном интервале, а именно:

1) углеводородный газ (пропан, бутан);
2) бензиновая фракция, $t_{кип}$ до 200 °С;
3) керосин, $t_{кип}$ 220–275 °С;
4) газойль или дизельное топливо, $t_{кип}$ 220–400 °С;
5) смазочные масла, $t_{кип}$ выше 300 °С;
6) остаток (мазут). (19.5)

В *бензиновой фракции* обычно присутствуют петролейный эфир ($t_{кип}$ 20–60 °С) и так называемый *экстракционный бензин* ($t_{кип}$ 60–120 °С). Фракцию, кипящую при температурах от 40 до 200 °С, называют *бензином*. Бензин — ценный нефтепродукт, топливо для двигателей внутреннего сгорания. Бензин содержит преимущественно углеводороды C_6–C_9. *Керосин*, содержащий углеводороды C_9–C_{16}, применяют в небольших отопительных устройствах; он также служит топливом для турбинных двигателей. При крекинге керосина получают низшие углеводороды. *Дизельное топливо* (*газойль*) имеет такое же применение, чаще как топливо для дизельных двигателей. *Смазочные масла* (или *нефтяные масла*), содержащие углеводороды C_{20}–C_{50}, очищают (рафинируют) и применяют в качестве смазочных материалов. *Мазут*, остаток после перегонки нефти, используют как топливо или подвергают вакуумной перегонке, в результате которой получают дополнительные количества высококипящей углеводородной фракции, в остатке — *асфальт*, применяемый в дорожном строительстве.

Химические превращения углеводородов, содержащихся в нефти. При современном развитии автомобильного транспорта и авиации потребность в бензине непрерывно возрастает. Важная задача увеличения выхода бензиновой фракции путем получения бензина из высококипящих углеводородов нефти была решена благодаря разработке метода крегинга. При крекинге высшие алканы нагреваются до высоких температур без доступа кислорода. При этом происходит их расщепление на низшие алканы и алкены. В качестве примера приведем продукты, которые могут образоваться при крекинге *н*-гексана.

$$C_6H_{14} \rightarrow \begin{cases} H_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + \text{изомеры} \\ CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + \text{изомеры} \\ CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + \text{изомеры} \\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 + \text{изомеры} \end{cases} \quad (19.6)$$

Если при крекинге *не используют катализатор*, а только повышенные температуры, говорят о *термическом крекинге*. Этот процесс протекает по радикальному механизму. Если же исполь-

зуют *катализатор*, например SiO_2 и Al_2O_3, — это *каталитический крекинг*, протекающий по ионному механизму. При крекинге фракций нефти в огромных количествах образуются этен и пропен. Оба этих вещества — важное сырье для промышленности органических материалов.

Для улучшения качества бензинов разработаны специальные технологические процессы — *риформинг*, или *изомеризация*, и *алкилирование*.

Основным моторным топливом в наше время является бензин. Прежде чем говорить о его качестве, обсудим процессы, протекающие в бензиновом двигателе.

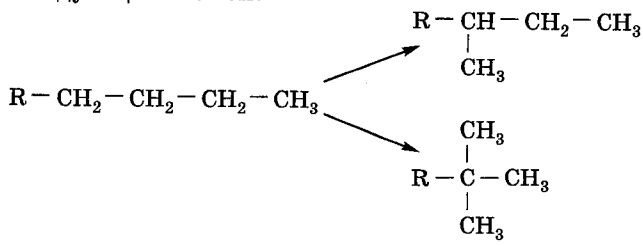
В цилиндрах двигателя внутреннего сгорания происходит сжигание предварительно сжатой смеси паров бензина и воздуха, подожженной электрической искрой. Смесь быстро сгорает с образованием оксида углерода(IV) и воды, а также (в меньшем количестве) продуктов неполного окисления, в том числе оксида углерода(II). Часть высвобожденной при горении энергии превращается в механическую энергию (движение поршня).

В цилиндрах бензиновых двигателей топливо разных марок сгорает с неодинаковой скоростью. Поэтому при использовании некоторых бензинов мотор работает ритмично (нормально), других же — мотор стучит (слышен металлический звук). Последнее означает, что вместо спокойного горения в цилиндре произошла детонация (взрыв), т. е. очень быстрое сгорание смеси паров бензина с воздухом, и ударная волна распределяется в объеме цилиндра по разным направлениям неравномерно. Установлено, что худшие свойства в этом отношении имеют бензины с высоким содержанием *н*-гептана $CH_3(CH_2)_5CH_3$. Хорошие свойства у 2,2,4-триметилпентана $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ (его часто называют изооктаном). На основе этих двух углеводородов была создана шкала октановых чисел; *н*-гептану, по определению, присвоено октановое число 0, изооктану — 100. Согласно этой шкале, например, бензин с октановым числом 90 имеет такие же свойства, как смесь 90% изооктана + 10% гептана. *Чем больше октановое число топлива, тем выше его качество*. Некоторые соединения имеют октановое число больше 100.

Бензин, полученный простой перегонкой нефти (см. § 19.5), имеет октановое число от 50 до 55 и непригоден для непосредственного использования в двигателях внутреннего сгорания. При крекинге получают топливо более высокого качества: октановое число 70–80. Поскольку для современных двигателей требуется топливо с октановым числом более 90, были разработаны технологии улучшения качества бензинов — риформинг и алкилирование.

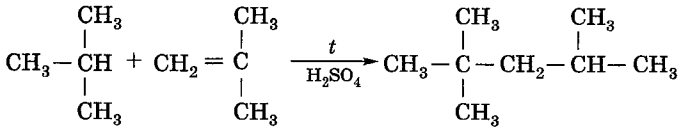
Риформинг заключается в изомеризации молекул углеводородов — неразветвленные или малоразветвленные алканы при нагревании с подходящим катализатором превращаются в более разветвленные алканы с бóльшим октановым числом, чем октановое число исходных алканов.

Превращение неразветвленных алканов в разветвленные можно представить следующей схемой:



(19.7)

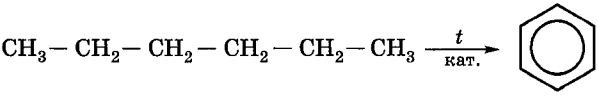
Механизм **алкилирования** — ионный, эта реакция катализируется кислотами. В результате низшие алканы и алкены вступают в реакцию соединения с образованием разветвленного углеродного скелета высших углеводородов. Алкилированный бензин имеет более высокое октановое число, чем исходные нефтяные фракции.



(19.8)

Ароматические углеводороды раньше получали *сухой перегонкой каменного угля*. В настоящее время благодаря усовершенствованию нефтехимических технологий большинство ароматических углеводородов получают из нефти.

Принцип получения ароматических углеводородов из нефти можно рассмотреть на примере образования молекулы бензола: гексан каталитически превращается в циклогексан, который дегидрируется в бензол (реакция циклизации с одновременным дегидрированием).



(19.9)

Аналогичным образом получают толуол и ксилолы.

В настоящее время из *нефти получают более 90% всех органических соединений*. Основной процесс — превращение углеводородов нефти в ненасыщенные углеводороды, например этен, пропен, бутены и арены. Эти реакционноспособные углеводороды служат затем исходными веществами для большинства синтезов других соединений. Очень интересен процесс, где из некоторых фракций нефти под действием микроорганизмов получается белковый пул (смесь белков).

В рамках этой книги невозможно подробно описать отдельные методы получения органических соединений из углеводородного сырья. Методы получения и применения продуктов нефтехимической промышленности систематизированы на рисунке 19.2.



Рис. 19.2. Получение и применение продуктов нефтехимической промышленности

Каменный уголь. *Каменный уголь* образовался в доисторическую эпоху в результате сложных процессов из отмерших остатков растений. Уголь содержит как органические, так и неорганические вещества. При сухой перегонке (карбонизации) угля, т. е. при нагревании до высоких температур без доступа воздуха, образуется сложная смесь твердых, жидких и газообразных продуктов. *Коксовый газ* состоит в основном из метана и водорода. *Жидкий* продукт сухой перегонки — это *деготь*. Из дегтя было выделено более 300 соединений, в том числе *фенол*, *крезолы*, *пиридин*, *нафталин*, *антрацен*, *тиофен* и *циклопентадиен-1,3*. *Кокс*, твердый остаток сухой перегонки, имеет важное применение в черной металлургии при выплавке чугуна и стали, при получении ацетилена и водяного газа (см. реакцию (19.3)).

В условиях возрастающей потребности в органических химикатах их получение из продуктов сухой перегонки каменного угля утрачивает значение, теперь преобладающую роль играет нефтехимическое производство. Например, нафталин, типичный продукт сухой перегонки угля, в настоящее время получают в основном из нефти, а из каменного угля по технологии сухой перегонки получают кокс. *Ожидается, что в ближайшем будущем значение каменного угля как химического сырья будет возрастать*, потому что его мировые запасы существенно больше, чем запасы нефти. Процессы каталитического гидрирования угля снова приобретают актуальность и интенсивно исследуются с целью получения топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Задачи с решениями

Задача 113. При сгорании углеводорода образовалось 7,7 г углекислого газа и 3,6 г воды. Определите формулу углеводорода и его массу.

Решение. Общая формула углеводородов — C_xH_y. Запишем общее уравнение полного сгорания любого углеводорода:

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 = xCO_2 + y/2\ H_2O$$

Найдем количества углерода и водорода.

$$\nu(C) = \nu(CO_2) = 7{,}7/44 = 0{,}175 \text{ моль}$$

$$\nu(H) = 2 \cdot \nu(H_2O) = 2 \cdot 3{,}6/18 = 0{,}4 \text{ моль}$$

Отсюда

$$x : y = \nu(C) : \nu(H) = 0{,}175 : 0{,}4 = 7 : 16$$

Простейшая формула углеводорода C_7H_{16} совпадает с истинной формулой. Искомый углеводород — гептан. Массу сгоревшего гептана определяем по уравнению реакции.

$$\nu(C_7H_{16}) = \nu(CO_2)/7 = 0{,}025 \text{ моль}$$

$$m\,(C_7H_{16}) = 0{,}025 \cdot 100 = 2{,}5 \text{ г}$$

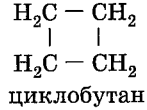
Ответ. 2,5 г C_7H_{16}.

Задача 114. Даны вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-1, бутин-2, циклогексан, 2,2,3-триметилбутан, бутадиен-1,3. Выберите среди них: а) три пары изомеров, б) две пары гомологов.

Решение.

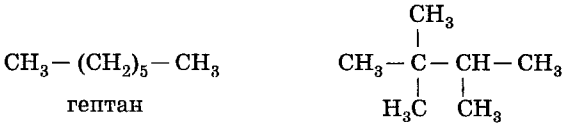
а) Циклобутан и бутен-1 — формула C_4H_8:

$CH_2{=}CH-CH_2-CH_3$ — бутен-1



циклобутан

Гептан и 2,2,3-триметилбутан — формула C_7H_{16}:



гептан

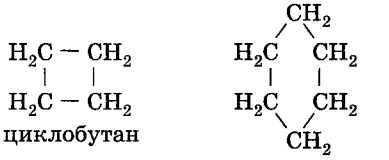
2,2,3-триметилбутан

Бутин-1 и бутадиен-1,3 — формула C_4H_6:



бутин-1 бутадиен-1,3

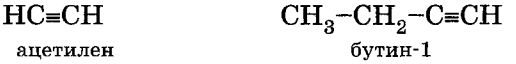
б) Циклобутан и циклогексан принадлежат к гомологическому ряду циклоалканов.



циклобутан

циклогексан

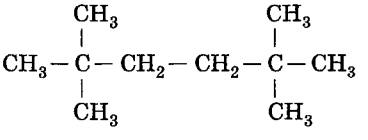
Ацетилен и бутин-1 принадлежат к гомологическому ряду алкинов.



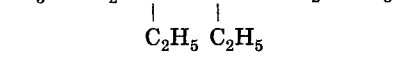
ацетилен бутин-1

Задача 115. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей в основной цепи только этильные радикалы.

Решение. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



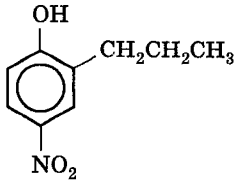
В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий шесть атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т. е. 3,4-диэтилгексан:



Задача 116. Напишите общую формулу гомологического ряда нитрофенола. Напишите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

Решение. Молекулярная формула нитрофенола $C_6H_5NO_3$, или $C_6H_4(OH)NO_2$. Гомологи нитрофенола отличаются от него на n

групп CH_2, поэтому общая формула этого гомологического ряда $C_{n+6}H_{2n+5}NO_3$. По условию число атомов водорода в искомом соединении $2n + 5 = 11$; $n = 3$. Отсюда получаем $C_6H_4(C_3H_7)(OH)(NO_2)$, например 2-пропил-4-нитрофенол:



Задача 117. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

Решение. Каждая двойная связь уменьшает число атомов водорода на 2 по сравнению с предельным алифатическим углеводородом, тройная — на 4 и предельный цикл — на 2. Таким образом, общая формула данного класса углеводородов:

$$C_nH_{2n+2-(2+2\cdot4+3\cdot2)} = C_nH_{2n-14}$$

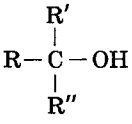
Каждый атом углерода может образовать четыре связи или всего $4n$ связей в соединении, атом водорода — одну связь, всего $2n - 14$ связей. Если учесть, что в образовании каждой связи участвуют два атома, общее число связей равно

$$(4n + 2n - 14) / 2 = 3n - 7$$

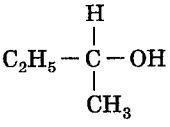
Ответ. C_nH_{2n-14}, $3n - 7$ связей.

Задача 118. Напишите структурную формулу простейшего алифатического одноатомного спирта, который может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

Решение. Общая формула алифатических одноатомных спиртов:



где R, R′, R″ — предельные алифатические радикалы или атомы водорода. Чтобы спирт мог существовать в виде двух оптических изомеров, необходимо и достаточно, чтобы R, R′, R″ были разными, в простейшем случае H, CH_3, C_2H_5:



Это вещество называется бутанол-2. Его оптические изомеры:



Ответ. Энантиомеры бутанола-2.

Задача 119. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно:

а) реагирует с щелочным раствором гидроксида меди(II);

б) реагирует с бромоводородной кислотой;

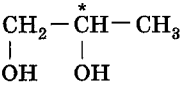
в) не реагирует с аммиаком;

г) содержит три атома углерода;

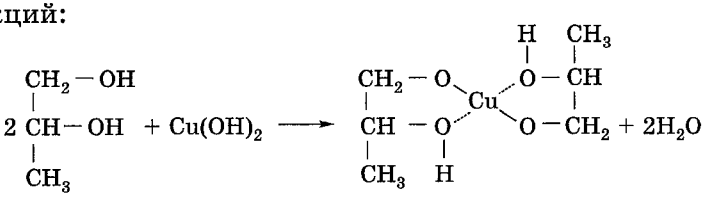
д) оптически активно.

Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

Решение. Из условий а) и б) следует, что вещество может представлять собой двухатомный спирт. Из условия в) следует, что оно не содержит атомов галогенов и карбоксильной группы. Наконец, один из трех атомов углерода должен иметь четыре разных заместителя (асимметрический атом углерода, обеспечивающий оптическую активность, т. е. существование оптических изомеров). Возможная формула вещества:



Звездочкой обозначен асимметрический атом углерода. Уравнения реакций:





Ответ. Пропандиол-1,2.

Задачи для самостоятельного решения

750. Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.

751. Напишите формулы пяти углеводородов, не имеющих изомеров.

752. Приведите примеры хлорпроизводных этана, которые имеют и не имеют изомеров.

753. Из перечисленных соединений выберите для 4,4-диметилпентина-1: а) изомеры, б) гомологи. Диметилэтилнонан, ацетилен, гептадиен, этилпентадиен, этан, диметилоктин, этилен, гексан.

754. Из перечисленных соединений выберите для диметилпентена: а) гомологи; б) изомеры. Бутан, 4-метилнонан, гептен-2, триметилбутен, этилен, этилпентен, ацетилен, диметилбутин, бутадиен-1,3. Напишите их формулы.

755. Из перечисленных соединений выберите для гексадиена: а) гомологи; б) изомеры. Циклогексен, ацетилен, гексин-2, диметилбутин, бутадиен-1,3, октадиен-2,4, октан, гептен-3, метилциклопентан. Напишите их формулы.

756. Из перечисленных веществ выберите: а) три пары изомеров; б) две пары гомологов. Циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-2, циклогексан, триметилбутан, бутин-1, бутадиен-1,3. Напишите формулы веществ.

757. К перечисленным веществам добавьте одно; в результате должно получиться три пары изомеров. Бутанол, метилизопропиловый эфир, циклобутанол, бутаналь, изопропиловый эфир муравьиной кислоты. Напишите структурные формулы всех веществ и укажите пары изомеров.

758. К перечисленным веществам добавьте два; в результате должно получиться три пары ближайших гомологов. Метакриловая кислота, этиленгликоль, акриловая кислота, глицерин. Напишите структурные формулы всех веществ и укажите пары гомологов.

759. Приведите формулу углеводорода, в молекуле которого имеются пять σ-связей и четыре π-связи.

760. Напишите структурные формулы всех спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

761. Напишите формулы простых эфиров, изомерных бутанолу.

762. Напишите структурную формулу 3,4-диэтилгексана. Напишите структурную формулу одного из его изомеров, молекула которого имеет симметричное строение.

763. Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.

764. Напишите формулы 3-этилпентанола-1 и двух ближайших его гомологов.

765. Напишите структурные формулы всех предельных диальдегидов с четырьмя атомами углерода в молекуле.

766. Напишите структурную формулу 3,3-диэтилгексана. Напишите формулу изомера этого соединения, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только метильные радикалы.

767. Напишите структурную формулу 1,2,3-триметилбензола. Напишите формулу одного из ближайших его гомологов с симметричным строением молекулы.

768. Напишите структурные формулы 2,3,4,5-тетраметилгексена-3 и его изомера с менее разветвленным углеродным скелетом.

769. Напишите структурную формулу 3-этилпентанола-3. Приведите формулу спирта, в молекуле которого на четыре атома водорода меньше.

770. Напишите структурные формулы 2,5-диметилгексена-1 и его изомера с более разветвленным углеродным скелетом.

771. Напишите формулы дибутиламина и его изомера, который можно рассматривать как производное аммиака, где только один атом водорода замещен на радикал разветвленного строения.

772. Напишите формулу амина, имеющего в составе фенильный и бутильный радикалы. Напишите формулу его изомера, который можно рассматривать как производное аммиака со всеми замещенными на радикалы атомами водорода.

773. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты и структурную формулу одного из членов этого ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

774. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих две двойные связи, одну тройную связь и два цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

775. Напишите структурные формулы 1,4-диэтилбензола и двух его изомеров, в бензольном ядре которых два разных заместителя.

776. Напишите структурные формулы 1,2-диэтилбензола и его изомера, в бензольном ядре которого только один заместитель разветвленного строения.

777. Напишите формулы бутиламина и ближайшего его гомолога, представляющего собой производное аммиака, в молекуле которого все атомы водорода замещены одинаковыми углеводородными радикалами.

778. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава $C_5H_{12}O$, которое при взаимодействии с концентрированной серной кислотой превращается в соединение состава C_5H_{10}, окисляется перманганатом калия в соединение $C_5H_{10}O_2$, при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество $C_5H_{11}Br$. Напишите уравнения реакций.

779. Напишите структурную формулу любого соединения с молекулярной формулой $C_nH_{2n}O$, которое существует в форме *цис-* и *транс*-изомеров.

780. Напишите формулы всех соединений, имеющих в составе только пиридиновое ядро и радикал состава C_3H_7.

781. Из перечисленных веществ выберите то, которое имеет оптические изомеры; напишите их формулы. Щавелевая кислота, молочная кислота, ацетальдегид, глицерин.

782. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с карбонатом натрия; б) не реагирует с бромоводородной кислотой; в) реагирует с подкисленным раствором перманганата калия; г) содержит четыре атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

783. Напишите формулы двух непредельных кислот, одна из которых имеет *цис–транс*-изомеры, другая не имеет.

784. Напишите формулу спирта, в молекуле которого есть четыре асимметрических атома углерода.

785. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в составе только пиридиновое кольцо и два метильных радикала.

786. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в составе только пиррольное кольцо и два фенильных радикала.

787. Напишите возможные структурные формулы четырех углеводородов состава C_6H_6, легко присоединяющих бром с образованием соединений состава $C_6H_6Br_8$ и превращающихся при гидрировании в *н*-гексан.

788. Нафталин представляет собой конденсированную систему, состоящую из двух бензольных колец. Сколько может быть изомерных дихлорнафталинов? Напишите структурные формулы всех изомеров.

789. Напишите формулы всех изомеров диметилбутанола — простых эфиров, содержащих одну разветвленную углеродную цепь.

790. Напишите структурные формулы всех углеводородов, имеющих в составе только бензольное кольцо, изопропильный и пропильный радикалы. Напишите формулы двух углеводородов, имеющих тот же состав, но не относящихся к ароматическому ряду.

791. Напишите формулу простейшего соединения (т. е. с наименьшим числом атомов углерода), содержащего карбоксильную группу, карбонильную группу и имеющего *цис-* и *транс*-изомеры. Напишите по одному уравнению реакций, характеризующих свойства всех функциональных групп этого соединения.

792. Напишите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Для этого соединения напишите формулы а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

793. Приведите по два примера реакций, протекающих с разрывом σ- и π-связей углерод–углерод. Укажите условия протекания реакций.

794. Изомерные соединения A и B состава C_3H_6O при гидрировании превращаются в один и тот же спирт. Соединение A обесцвечивает бромную воду, тогда как B не обесцвечивает. Напишите структурные формулы соединений A и B и схемы упомянутых реакций.

795. Среди соединений состава C_3H_8O выберите такой изомер, из которого можно получить гомолог другого изомера. Напишите уравнения реакций.

796. Составьте уравнения в соответствии со схемой:

$$\text{этилолеат} \xrightarrow{\text{замещение}} X \xrightarrow{\text{отщепление}} Y \xrightarrow{\text{присоединение}} Z$$

Глава 20

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Молекулы углеводородов состоят только из углерода и водорода; их общая формула C_xH_y. Метан — единственный углеводород, который содержит один атом углерода, в остальных углеводородах два и более атомов углерода (в высокомолекулярных углеводородах тысячи атомов углерода) соединены между собой химическими связями, образуя короткие и длинные, линейные и разветвленные цепи, большие и малые циклы и более сложные структуры. Углеводороды можно рассматривать как фундамент органической химии.

В соответствии со строением углеродного скелета выделяют следующие классы углеводородов:

1) *алифатические* (с открытой углеродной цепью);
2) *циклические* (с замкнутой углеродной цепью).

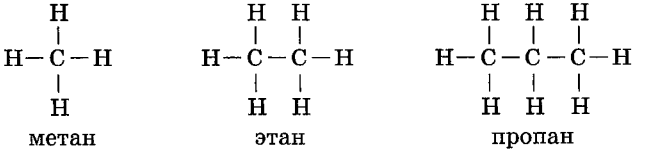
В зависимости от природы связей между атомами углерода как алифатические, так и циклические углеводороды могут быть *насыщенными* (содержат только σ-связи) и *ненасыщенными* (σ- и π-связи).

К насыщенным углеводородам относятся *алканы* и *циклоалканы*.

§ 20.1. Алканы

Алканы — *насыщенные*, или *предельные*, углеводороды; у них все свободные валентности атомов углерода заняты (полностью «насыщены») атомами водорода. Простейший представитель алканов — метан CH_4. Начиная с метана, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород отличается от предыдущего углеводорода на одну группу CH_2. Члены такого ряда называют гомологами, а сам ряд — гомологическим. *Общая формула гомологического ряда алканов* C_nH_{2n+2}.

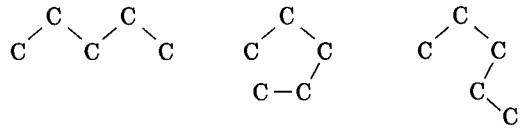
Первые представители ряда алканов:



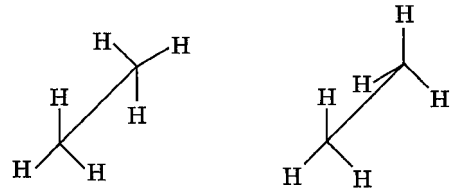
Строение. В алканах каждый атом углерода находится в состоянии sp^3-гибридизации и образует четыре σ-связи C–C и C–H, углы между которыми 109,5° (см. раздел «Гибридизация орбиталей» в § 3.4 и рис. 3.6); длина связи C–C в алканах равна 0,154 нм.

Напомним, что атом углерода образует σ-связь при перекрывании гибридных орбиталей (sp^3-, sp^2- или sp-атомных орбиталей) с гибридными орбиталями другого атома углерода или любыми орбиталями атомов других элементов. Перекрывание осуществляется таким образом, что область максимальной электронной плотности сосредотачивается в пространстве на прямой, соединяющей ядра атомов. Такое перекрывание наиболее эффективно, σ-связи самые прочные.

Изомерия. Углеродный скелет молекул алканов может принимать разную геометрическую форму при сохранении длин связей и углов между связями. Например, углеродная цепь пентана C_5H_{12} может принимать разные формы:



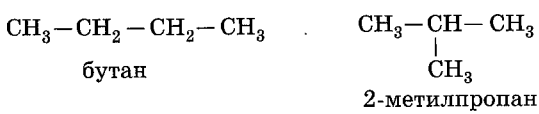
Положение углеродной цепи в пространстве называют ***конформацией***. При обычных температурах разные конформации алканов свободно переходят друг в друга путем вращения вокруг связей C–C, поэтому очень часто *конформации* называют *поворотными изомерами*. Так, в молекуле этана C_2H_6 возможны два основных положения групп CH_3 относительно друг друга — «заторможенное» и «заслоненное» (рис. 20.1).



заторможенная заслоненная

Рис. 20.1. Пространственные формулы двух конформаций этана

Основной вид изомерии для алканов — изомерия углеродного скелета. Начиная с C_4H_{10} одной и той же молекулярной формуле отвечают несколько алканов, различающихся строением углеродного скелета (т. е. числом атомов углерода в главной цепи и/или положением заместителей). Число возможных изомеров C_nH_{2n+2} резко увеличивается с ростом n. Для бутана C_4H_{10} известны два изомера:



бутан 2-метилпропан

Пентан C_5H_{12} имеет три изомера, гексан C_6H_{14} — пять, гептан C_7H_{16} — девять, октан C_8H_{18} — 18, нонан C_9H_{20} — 35, эйкозан $C_{20}H_{42}$ — 366319 изомеров. В ряду алканов C_nH_{2n+2} для каждого n существует единственный изомер с неразветвленным углеродным скелетом — *нормальный углеводород*.

Если у молекулы алкана отнять один атом водорода, возникает *углеводородный радикал* с одной свободной валентностью. Общая формула предельных углеводородных радикалов C_nH_{2n+1}. Простейшие радикалы:

CH_3-	CH_3-CH_2-	$CH_3-CH_2-CH_2-$	$CH_3-\underset{\displaystyle\vert}{CH}-CH_3$
метил	этил	пропил	изопропил

Начиная с C_3H_7- для радикалов возможна *структурная изомерия*, связанная со строением углеродного скелета или с положением свободной валентности. Так, формуле C_3H_7- соответствуют два радикала пропил и изопропил с одинаковым углеродным скелетом, однако в пропиле свободная валентность находится у первичного атома углерода, а в изопропиле — у вторичного.

Атом углерода, образующий одну связь С–С, называют *первичным*, две связи С–С — *вторичным*, три связи С–С — *третичным* и четыре связи С–С — *четвертичным*. Третичные и четвертичные атомы содержатся только в алканах с разветвленной цепью.

Номенклатура. В систематической номенклатуре ИЮПАК первым четырем членам гомологического ряда алканов присвоены исторически сложившиеся названия — метан, этан, пропан, бутан. Названия остальных алканов с нормальной, т. е. неразветвленной, углеродной цепью составляют из греческого названия числительного, соответствующего числу атомов углерода в молекуле, с добавлением суффикса *-ан*. Так, греческое название числа 6 — «гекса», углеводород C_6H_{14} — гексан или *н*-гексан, чтобы подчеркнуть наличие неразветвленной (нормальной) цепи. Названия первых 10 алканов лежат в основе заместительной номенклатуры и их полезно запомнить (табл. 20.1).

Алканы с разветвленной цепью рассматривают как производные нормального алкана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Для этого выбирают главную углеродную цепь, которая содержит наибольшее число атомов углерода; число атомов углерода в этой цепи — основа названия. Главную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится заместитель. Перед основой названия указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя, например:

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{\displaystyle\vert}{CH}}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{\underset{\displaystyle\vert}{CH}}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\quad C_2H_5$$

2-метил-4-этилгексан

Таблица 20.1

Названия нормальных алканов по заместительной номенклатуре

Строение	Число атомов углерода	Название
CH_4	1	Метан
CH_3CH_3	2	Этан
$CH_3CH_2CH_3$	3	Пропан
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	4	Бутан
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	5	Пентан
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	6	Гексан
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	7	Гептан
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	8	Октан
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	9	Нонан
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	10	Декан

Физические свойства. Первые четыре члена гомологического ряда алканов (C_1 — C_4) в обычных условиях— газы; нормальные алканы от пентана до гептадекана (C_5 — C_{17}) — жидкости; начиная с C_{18} и выше — твердые вещества. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи, т. е. с увеличением молекулярной массы, возрастают температуры кипения и плавления алканов. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвленным строением имеют более низкие температуры кипения, чем нормальные алканы.

Алканы практически нерастворимы в воде, так как их молекулы малополярны и не взаимодействуют с молекулами воды; они хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан и др. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом.

Способы получения. Основные природные источники алканов — нефть и природный газ (см. § 19.7). Различные фракции нефти содержат алканы от C_5H_{12} до $C_{30}H_{62}$. Природный газ состоит из метана (95%) с примесью этана и пропана.

Из синтетических методов получения алканов можно выделить следующие.

1. *Получение из ненасыщенных углеводородов.* Взаимодействие алкенов или алкинов с водородом («гидрирование») происходит в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pd) при нагревании.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + 2H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

2. *Получение из галогенпроизводных.* При нагревании моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода (*реакция Вюрца*).

$$C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5{-}C_2H_5 + 2NaBr$$

Эту реакцию не проводят с двумя разными галогензамещенными алканами, поскольку при этом образуется смесь трех разных алканов.

3. *Получение из солей карбоновых кислот.* При сплавлении безводных солей карбоновых кислот со щелочами получают алканы, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль.

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

С помощью подобных реакций можно получать углеводороды других гомологических рядов.

4. *Получение метана.* В электрической дуге между двумя угольными электродами в атмосфере водорода образуется значительное количество метана.

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

Такая же реакция идет при нагревании углерода в атмосфере водорода до 400–500 °С при повышенном давлении в присутствии катализатора.

В лабораторных условиях метан можно получить из карбида алюминия.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$$

Химические свойства. В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями, например перманганатом калия $KMnO_4$.

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ-связей С–С и С–Н, а также их неполярностью. Неполярные связи С–С и С–Н в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов. Поэтому *для алканов характерны радикальные реакции*; в этих реакциях образуются соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму *радикального замещения*, обозначаемого символом S_R (от англ. substitution radicalic). По этому механизму легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода.

1. *Галогенирование.* При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полигалогензаме-

щенных алканов. Общая схема реакций радикального замещения показана на примере хлорирования метана:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4 \qquad (20.1)$$

Реакция образования хлорметана протекает по цепному механизму, который характеризуется образованием свободных радикалов и включает несколько стадий.

Инициирование цепи.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

Рост цепи. Радикал хлора отнимает у молекулы алкана атом водорода.

$$Cl^{\cdot} + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3^{\cdot}$$

Далее образующийся алкильный радикал может отнимать атом хлора у молекулы хлора:

$$CH_3^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\cdot}$$

Эти реакции (стадии) повторяются до тех пор, пока не произойдет *обрыв цепи* по одной из реакций:

$$Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$$
$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_2H_6$$
$$CH_3^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow CH_3Cl$$

Суммарное уравнение реакции:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию с образованием смеси продуктов CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 (см. (20.1)).

Развитие теории цепных свободнорадикальных реакций связано с именем выдающегося российского ученого, лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семёнова (1896–1986).

2. *Нитрование (реакция Коновалова).* При действии разбавленной азотной кислоты на алканы при 140 °С и небольшом давлении протекает радикальная реакция:

$$CH_3\text{–}CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{t} CH_3\text{–}CH_2\text{–}NO_2 + H_2O$$

Как отмечено выше, при радикальных реакциях (галогенирование, нитрование) в первую очередь замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется тем, что легче всего происходит гомолитический разрыв связи третичного атома углерода с водородом (энергия связи 376 кДж/моль), затем — вторичного (390 кДж/моль) и только потом — первичного (415 кДж/моль).

3. *Изомеризация.* Нормальные алканы при определенных условиях могут превращаться в алканы с разветвленной цепью.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ 100\,^\circ C} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$$

4. Гомолитический разрыв связей С–С, который происходит при *крекинге*, требует нагревания и присутствия катализаторов, благодаря этому из высших алканов образуются алкены и низшие алканы, из метана и этана — ацетилен.

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$
$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$
$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + 2H_2$$

Эти реакции имеют большое промышленное значение. Таким путем высококипящие фракции нефти (мазут) превращают в бензин, керосин и другие ценные продукты (см. § 19.7).

5. *Окисление.* При мягком окислении метана кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов могут быть получены метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота.

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[200\,^\circ C]{\text{катализатор}} \begin{cases} CH_3OH \\ CH_2O \\ HCOOH \end{cases} \qquad (20.2)$$

Мягкое каталитическое окисление бутана кислородом воздуха — один из промышленных способов получения уксусной кислоты:

$$2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{t} 4CH_3COOH + 2H_2O \qquad (20.3)$$

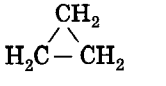
На воздухе алканы сгорают до CO_2 и H_2O:

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$$

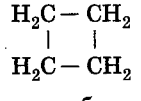
Применение. Промышленные применения алканов подробно обсуждаются в § 19.7. Метан, этан, бутан и другие алканы служат сырьем в промышленных синтезах (см. реакции (20.1)–(20.3)).

§ 20.2. Циклоалканы

Циклоалканы — предельные циклические углеводороды. Простейшие представители этого ряда:



циклопропан



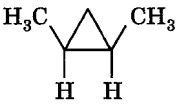
циклобутан

Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n}. Точно такой же формулой описывается гомологический ряд алкенов, из чего следует, что каждому циклоалкану изомерен соответствующий алкен — это пример так называемой *межклассовой* изомерии.

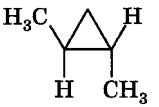
Строение. Каждый атом углерода в циклоалканах находится в состоянии sp^3-гибридизации и образует четыре σ-связи C–C и C–H. Углы между связями зависят от размера цикла. В простейших циклах C_3 и C_4 углы между связями C–C сильно отличаются от тетраэдрического угла 109,5°, что создает в молекулах напряжение и обеспечивает их высокую реакционную способность. Свободное вращение вокруг связей C–C, образующих цикл, невозможно.

Изомерия и номенклатура. 1) Для циклоалканов, как и для всех других органических соединений, характерна *изомерия углеродного скелета* (структурная изомерия). Структурная изомерия циклоалканов обусловлена прежде всего размером цикла. Так, существуют два циклоалкана с формулой C_4H_8: циклобутан и метилциклопропан. Кроме того, изомерия может быть обусловлена положением заместителей в цикле (например, 1,1- и 1,2-диметилбутан).

2) Отсутствие свободного вращения вокруг связей C–C в цикле создает предпосылки существования у некоторых замещенных циклоалканов *пространственных изомеров*. Например, в молекуле 1,2-диметилциклопропана две группы CH_3 могут находиться по одну сторону от плоскости цикла (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер).



цис-изомер

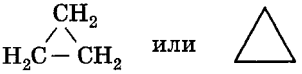


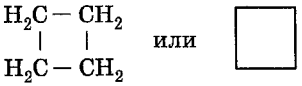
транс-изомер

Циклоалканы могут иметь разный размер цикла. Далее мы рассмотрим соединения с *малым циклом* (C_3, C_4) и с *обычным циклом* ($C_5 - C_7$).

Названия циклоалканов строят путем добавления приставки *цикло-* к названию алкана с соответствующим числом атомов углерода. Атомы в цикле нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.

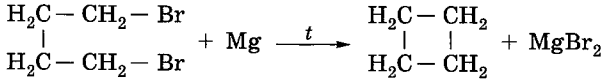
Структурные формулы циклоалканов обычно записывают в сокращенном виде, используя геометрическую форму цикла и опуская символы атомов углерода и водорода.



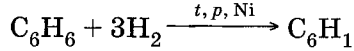


Физические свойства. При обычных условиях первые два члена ряда циклоалканов (C_3, C_4) — газы, ($C_5 - C_{16}$) — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения и плавления циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов.

Получение. 1) Основной способ получения циклоалканов — отщепление двух атомов галогена от дигалогеналканов.

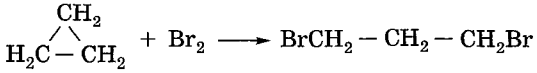


2) При каталитическом гидрировании *ароматических* углеводородов образуются циклогексан или его производные.

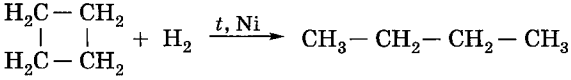


Химические свойства. По химическим свойствам малые и обычные циклы существенно различаются между собой. Циклопропан и циклобутан склонны к реакциям присоединения, т. е. сходны в этом отношении с алкенами (см. § 21.1). Циклопентан и циклогексан близки к алканам, они вступают в реакции замещения.

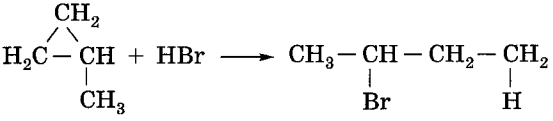
1. Циклопропан и циклобутан способны *присоединять бром* (хотя реакция идет труднее, чем с пропеном или бутеном):



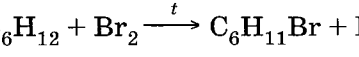
2. Циклопропан, циклобутан и даже циклопентан могут *присоединять водород*, давая соответствующие нормальные алканы. Присоединение происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора.



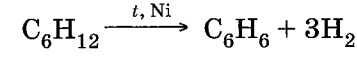
3. В реакцию *присоединения с галогеноводородами* вступают только малые циклы. Присоединение к гомологам циклопропана происходит по правилу Марковникова.



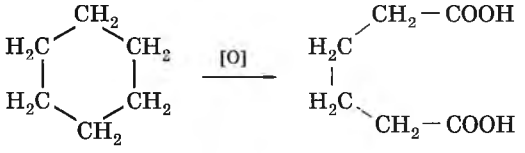
4. *Реакции замещения.* Обычные циклы (C_6 и выше) устойчивы и вступают, подобно алканам, только в реакции радикального замещения.



5. *Дегидрирование циклогексана* в присутствии никелевого катализатора приводит к образованию бензола.



6. При действии сильных окислителей (например, 50%-й азотной кислоты) на циклогексан в присутствии катализатора образуется адипиновая (гександиовая) кислота.



Строение циклоалканов и их химические свойства. Выше мы продемонстрировали неустойчивость малых циклов: С–С-связи в этих циклах могут разрываться и вступать в реакции присоединения. Рассмотрим строение малого цикла. Молекула циклопропана имеет *плоское* строение, поэтому атомы водорода у соседних атомов углерода могут располагаться *над* и *под* плоскостью цикла в энергетически невыгодном («заслоненном») положении (рис. 20.2, *а*). Это одна из причин «напряженности» малых циклов и их неустойчивости.

В трехчленном цикле (плоский равносторонний треугольник) валентные углы между атомами углерода равны 60°, т. е. очень сильно отличаются от валентных углов при тетраэдрическом атоме углерода для классического случая sp^3-гибридизации (109,5°).

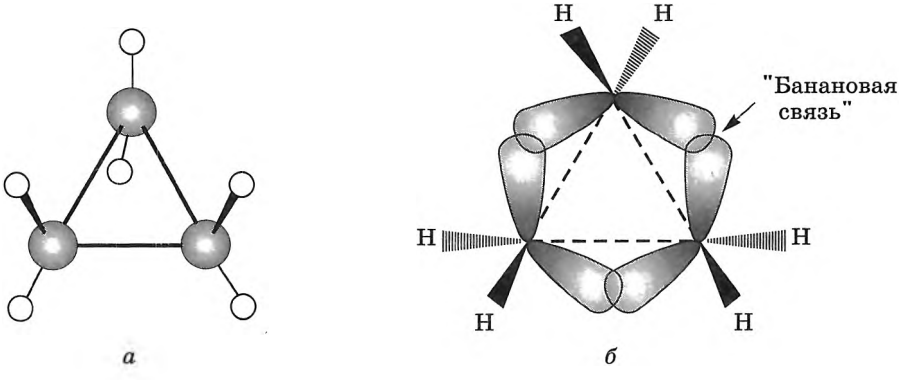


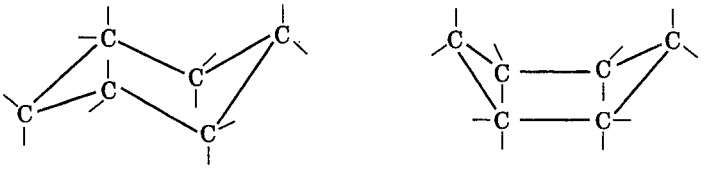
Рис. 20.2. Строение циклопропана

Установлено, что в циклоалканах образование σ-связей между атомами углерода происходит путем перекрывания sp^3-гибридных орбиталей не вдоль прямой, соединяющей ядра атомов, а вне ее, т. е. здесь перекрывание электронных облаков не осевое, характерное для σ-связей, оно приближается к боковому перекрыванию в π-связи. Такие σ-связи с максимальной электронной плотностью вне прямой, соединяющей ядра атомов, называют «банановыми» (рис. 20.2, *б*). По свойствам банановые связи напоминают π-связи.

Так, циклопропан способен вступать в реакции присоединения с разрывом цикла (см. реакции выше).

Обычные циклы, наоборот, устойчивы и не склонны к разрыву. Так, молекула циклогексана имеет неплоское строение и может принимать различные конформации (см. выше раздел «Изомеры»).

Из неплоских конформаций наиболее энергетически выгодна конформация *кресла* (рис. 20.3, *а*), так как все валентные углы равны 109,5°, а атомы водорода у соседних атомов углерода находятся в *заторможенном* положении.



а *б*

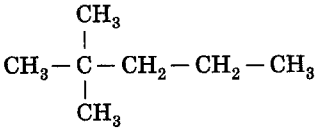
Рис. 20.3. Конформации шестичленного цикла: *а* — кресло; *б* — ванна

Другая возможная конформация для циклогексана — конформация *ванны* (рис. 20.3, *б*); она менее устойчива, чем конформация кресла. Следует отметить, что и в конформации кресла, и в конформации ванны связи при каждом атоме углерода имеют тетраэдрическое расположение. Отсюда несравнимо бóльшая устойчивость обычных циклов по сравнению с малыми циклами: они могут вступать в *реакции замещения*, но не присоединения.

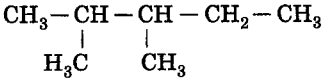
Задачи с решениями

Задача 120. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

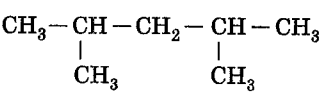
Решение. Молярная масса алканов $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль; откуда $n = 7$. Из семи атомов углерода пять составляют главную цепь, два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



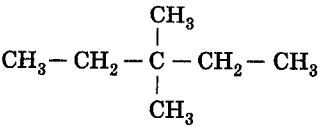
2,2-диметилпентан



2,3-диметилпентан

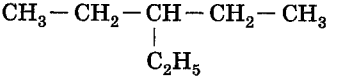


2,4-диметилпентан



3,3-диметилпентан

Группа $-C_2H_5$ может находиться только в положении 3, поскольку в любом другом положении она войдет в состав главной цепи, при этом длина последней окажется более пяти атомов углерода:



3-этилпентан

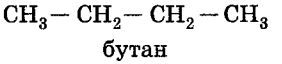
Ответ. Пять изомеров состава C_7H_{16}.

Задача 121. Углеводород имеет элементный состав (по массе): 82,76% углерода и 17,24% водорода. При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида — первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

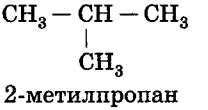
Решение. Пусть формула углеводорода — C_xH_y ($M = 12x + y$). В 1 моль этого вещества массовая доля водорода

$$\omega(H) = y/(12x + y) = 0{,}1724$$

Откуда $y = 2{,}5x$. Простейшая формула углеводорода — C_2H_5; ей соответствует истинная формула C_4H_{10}. Существуют два углеводорода состава C_4H_{10}:

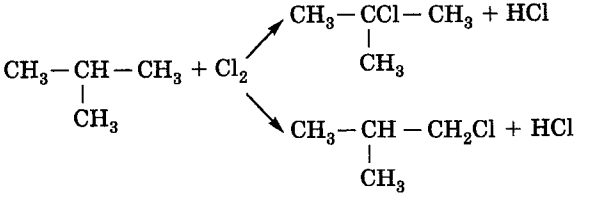


бутан



2-метилпропан

Из этих двух изомеров третичные атомы углерода имеет 2-метилпропан, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



Ответ. 2-Метилпропан.

Задача 122. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды; при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную фор-

мулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. 1 моль углеводорода, содержащего n атомов углерода, при сгорании образует n моль CO_2:

$$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)/2\ O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O$$

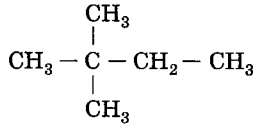
При пропускании CO_2 через известковую воду образуется карбонат кальция.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$\nu(CaCO_3) = 60/100 = 0{,}6 \text{ моль} = \nu(CO_2)$$

При сгорании 0,1 моль C_nH_{2n+2} выделилось 0,6 моль CO_2, следовательно $n = 6$. Молекулярная формула углеводорода C_6H_{14}.

Из пяти углеводородов состава C_6H_{14} четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



Ответ. C_6H_{14}, 2,2-диметилбутан.

Задача 123. При прокаливании смеси массой 49 г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парáми брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. При прокаливании исходной смеси происходит реакция:

$$CH_3COOK + KOH = K_2CO_3 + CH_4\uparrow$$

Выделяющийся метан реагирует при освещении с парáми брома:

$$CH_4 + 3Br_2 = CHBr_3 + 3HBr$$

$M(CHBr_3) = 253$ г/моль, $M(CH_3COOK) = 98$ г/моль. Трибромметана образовалось $25{,}3/253 = 0{,}1$ моль. С учетом 50%-го выхода в реакцию бромирования вступило $0{,}1/0{,}5 = 0{,}2$ моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль CH_3COOK (KOH в избытке) массой $0{,}2 \cdot 98 = 19{,}6$ г. Массовая доля ацетата калия в исходной смеси

$$\omega(CH_3COOK) = 19{,}6/49 = 0{,}4, \text{ или } 40\%$$

Тогда массовая доля KOH равна 0,6, или 60%.

Ответ. 40% CH_3COOK, 60% KOH.

Задача 124. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода(IV) и оксида углерода(II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н. у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н. у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода(IV),

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

объем которого равен 4,48 л. $\nu(CO_2) = 4{,}48/22{,}4 = 0{,}2$ моль. После поглощения CO_2 объем газов составил $11{,}2 - 4{,}48 = 6{,}72$ л, что соответствует 0,3 моль.

Оставшиеся газы сгорают согласно уравнениям:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO, тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2, на сгорание CO — $y/2$ моль O_2; всего израсходовано $6{,}72/22{,}4 = 0{,}3$ моль O_2. Имеем систему уравнений:

$$x + y = 0{,}3$$
$$2x + y/2 = 0{,}3$$

$x = 0{,}1$, $y = 0{,}2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л, или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л, или 40%).

Ответ. 20% CH_4, 40% CO, 40% CO_2.

Задачи для самостоятельного решения

797. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов состава C_5H_{12}.

798. Напишите уравнение реакции крекинга гексадекана.

799. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава C_7H_{16}, главная цепь которых состоит из пяти атомов углерода, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

800. Напишите формулу углеводорода, в молекуле которого имеются только вторичные атомы углерода.

801. Напишите формулу алкана, в молекуле которого шесть первичных атомов углерода, но нет вторичных и третичных атомов углерода.

802. Напишите формулу углеводорода, в молекуле которого имеется 15 σ-связей и нет π-связей.

803. Определите плотность пентана при выбранных вами условиях.

804. Напишите формулу изомера пентана, дающего при хлорировании только одно монохлорпроизводное.

805. При гидролизе карбида алюминия образовалось 2,24 л (н. у.) метана. Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.

806. Вычислите элементный состав (в % по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду 36.

807. Газообразный углеводород имеет плотность 1,965 г/л (н. у.) Рассчитайте молярную массу углеводорода, назовите его.

808. Рассчитайте, какой объем метана (н. у.) можно получить при сплавлении 10 г безводного ацетата натрия с избытком гидроксида натрия.

809. При дегидрировании 10 л бутана выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу органического продукта этой реакции. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

810. Напишите структурные формулы всех изомеров состава C_8H_{18} и C_4H_7Br.

811. Напишите все возможные структурные формулы изомерных радикалов: C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9- и назовите их.

812. Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3-тетраметилбутан.

813. Углеводород А неразветвленного строения изомеризуется в вещество В, которое при дегидрировании образует соединение С, используемое в синтезе каучука. Напишите формулы веществ А, В и С и уравнения происходящих реакций.

814. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем, чем количество исходного вещества А. При взаимодействии соединения В с магнием образуются вещество С и водород. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения происходящих реакций.

815. При крекинге углеводорода А образуются два других углеводорода с одинаковым числом углеродных атомов. Углеводород В с большей относительной молекулярной массой при дегидрировании образует вещество С, используемое в синтезе каучука. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения происходящих реакций.

816. В трех запаянных ампулах находятся три разные жидкости: тетрахлорид углерода, гептан, бромметан. Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Напишите уравнения реакций.

817. Какой объем водорода (н. у.) выделится при каталитическом дегидрировании 49 г метилциклогексана в толуол, если реакция протекает с выходом 75% от теоретического?

818. При горении циклоалкана образовалось 13,2 г углекислого газа. Вычислите массу воды, которая образовалась при этом.

819. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г этого соединения образовалось 13,44 л (н. у.) оксида углерода(IV).

820. В веществе А содержится 83,33% углерода (по массе) и водород. Установите возможные структурные формулы вещества А.

821. Два насыщенных углеводорода имеют одинаковый элементный состав (по массе): 85,714% С и 14,286% Н. Плотности паров этих углеводородов по неону равны 2,8 и 3,5. Определите молекулярные формулы углеводородов и напишите структурные формулы двух их изомеров.

822. При сплавлении 28,8 г натриевой соли предельной монокарбоновой кислоты с избытком гидроксида натрия выделилось 4,63 л газа (н. у.), что составляет 79% от теоретического выхода. Определите, какой выделился газ.

823. При прокаливании смеси массой 41 г, состоящей из ацетата натрия и избытка гидроксида натрия, выделился газ, прореагировавший при освещении с хлором. В результате последней реакции образовалось 11,95 г трихлорметана (хлороформа). Выход хлороформа составил 60% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

824. При сжигании 7,2 г органического вещества, плотность паров которого по водороду 36, образовалось 22 г оксида углерода(IV) и 10,8 г воды. Определите строение исходного соединения, если известно, что при его радикальном хлорировании может образоваться только одно монохлорпроизводное.

825. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 6,72 л (н. у.) смеси этана и пропана обработали избытком известковой воды. При этом образовалось 80 г осадка. Определите состав (в л) исходной смеси газов.

826. С помощью каких химических превращений можно получить метан из хлорэтена? Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их проведения.

827. Предложите схему получения 2-метилпропана из неорганических соединений.

828. Предложите схему получения 2,3-диметилбутана из 1-бромпропана.

829. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $CH_3–CHBr–CH_3 + HBr$

2) $CH_3–CH_2–NO_2 + H_2O$

3) $K_2CO_3 + C_2H_6$

4) метилциклопропан + $MgBr_2$

Напишите полные уравнения реакций.

830. Смесь алкана и кислорода имеет плотность по водороду 16,7. После полного сгорания углеводорода и охлаждения продуктов

реакции плотность смеси газов по водороду составила 19. Установите формулу углеводорода.

831. Для нейтрализации хлороводорода, образовавшегося при радикальном хлорировании 112 мл (н. у.) газообразного предельного углеводорода, потребовалось 7,26 мл 10%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). Определите, сколько атомов водорода заместилось хлором.

832. Смесь пропана, метана и оксида углерода(IV) занимает объем 6,165 л. После сжигания смеси в избытке кислорода получено 11,565 л оксида углерода(IV). Определите содержание пропана в смеси (в % по объему). Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

833. Для сжигания некоторого объема циклопарафина требуется шестикратный объем кислорода. Рассчитайте максимальную массу гидроксида бария, который может вступить в реакцию с продуктом горения 1 л (н. у.) этого парафина.

834. При сжигании навески вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, получено 0,44 г оксида углерода(IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

835. Газ, образовавшийся при полном сгорании 745,7 мл смеси пропана и метана (740 мм рт. ст., 22 °С), может быть поглощен с помощью 49,02 мл 5,6%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл), причем полученный раствор не дает осадка при добавлении к нему раствора хлорида кальция. Определите состав газовой смеси в объемных долях. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для полного сжигания указанной газовой смеси?

836. Смесь 5 мл газообразного углеводорода с 12 мл кислорода поместили в эвдиометр и взорвали. После приведения условий к первоначальным объем газовой смеси составил 7 мл, а после ее пропускания через раствор щелочи уменьшился до 2 мл, причем оставшийся газ поддерживал горение. Определите формулу углеводорода.

837. Углеводород А, плотность которого при нормальных условиях 2,5 г/л, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины дает смесь двух веществ. Напишите структурную формулу А.

838. Содержание углерода в смеси пентана с неизвестным углеводородом составляет 85% по массе. Объем кислорода, необходимый для полного сжигания данной смеси, в 6,5 раз превышает объем смеси. Напишите структурные формулы всех возможных углеводородов, удовлетворяющих условию задачи.

839. Плотность по азоту смеси алканов равна 1,808. При бромировании этой смеси выделено только две пары изомерных монобромалканов. Суммарная масса более легких изомеров в продуктах реакции равна суммарной массе более тяжелых изомеров. Вычислите массовые доли алканов в исходной смеси.

840. Имеется смесь алканов с разветвленным углеродным скелетом, плотность ее паров по воздуху 2,193. При хлорировании этой смеси выделено только две пары изомерных монохлорпроизводных, причем массовая доля более легких иэомеров в продуктах реакции составляет 75,54%. Вычислите массовые доли алканов в исходной смеси.

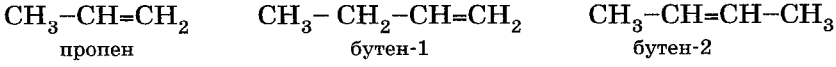
Глава 21

УГЛЕВОДОРОДЫ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

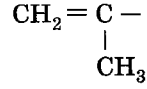
Самые простые непредельные (ненасыщенные) соединения — это углеводороды, содержащие одну или несколько двойных связей. Углеводороды с двумя двойными связями называются *диенами*, три двойные связи — *триенами* и т. д. Соединения с несколькими двойными связями имеют общее название *полиены*. Рассмотрим алкены и алкадиены.

§ 21.1. Алкены

Алкены — непредельные углеводороды, молекулы которых содержат *одну двойную* связь. Первый представитель этого класса — этилен $CH_2{=}CH_2$, поэтому алкены также называют этиленовыми углеводородами. Ближайшие гомологи этилена:



Простейший алкен с разветвленным углеродным скелетом:



2-метилпропен

Общая формула гомологического ряда *алкенов* C_nH_{2n} совпадает с общей формулой циклоалканов, поэтому алкены и циклоалканы — межклассовые изомеры.

При отщеплении атома водорода от молекул алкенов образуются непредельные радикалы общей формулы C_nH_{2n-1}, простейшие — *винил* (этенил) и *аллил* (пропенил):

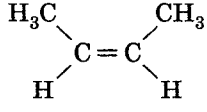


Строение. Строение двойной связи в алкенах подробно рассмотрено в § 3.4. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Три σ-связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к дру-

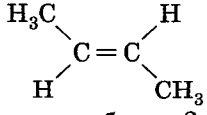
гу (см. рис. 3.9); π-связь образована при перекрывании негибридных 2*p*-орбиталей соседних атомов углерода. При этом атомные *p*-орбитали перекрываются не в межъядерном пространстве, а вне его. Такое боковое перекрывание менее эффективно, чем осевое, и, следовательно, *π-связь менее прочная, чем σ-связь*. Дополнительное π-связывание двух атомов углерода приводит к уменьшению расстояния между ядрами, поскольку двойная связь — это сочетание σ- и π-связей (см. рис. 3.10). Длина двойной связи C=C составляет 0,133 нм, что существенно меньше длины одинарной связи (0,154 нм). Энергия двойной связи (606 кДж/моль) меньше удвоенного значения энергии одинарной связи (347 · 2 = 694 кДж/моль); это обусловлено меньшей энергией π-связи по сравнению с σ-связью.

Изомерия. *Структурная* изомерия алкенов обусловлена изомерией углеродного скелета (например, бутен-1 и 2-метилпропен) и изомерией положения двойной связи (бутен-1 и бутен-2; см. выше). *Пространственная изомерия*, или *цис–транс*-изомерия, обусловлена различным положением заместителей относительно двойной связи. Этот вид изомерии рассмотрим подробнее.

Если каждый атом углерода двойной связи C=C соединен с двумя разными заместителями, эти заместители могут располагаться по одну сторону от двойной связи (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер), например:



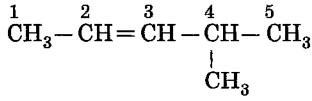
цис-бутен-2



транс-бутен-2

Эти два изомера нельзя перевести друг в друга без вращения вокруг двойной связи C=C, что невозможно, потому что требует разрыва π-связи и затрат большого количества энергии. Поэтому *цис-* и *транс*-изомеры — разные индивидуальные вещества, которые отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам. Алкены, у которых хотя бы один из атомов углерода при связи C=C имеет два одинаковых заместителя, не имеют *цис–транс*-изомеров.

Номенклатура. В алкенах с неразветвленной углеродной цепью нумерацию начинают с того конца, ближе к которому находится двойная связь. В названии соответствующего алкана суффикс **-ан** заменяется на **-ен**. В разветвленных алкенах выбирают главную цепь так, чтобы она содержала двойную связь, даже если она не самая длинная. Перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Номер после названия главной цепи указывает положение двойной связи, например:



4-метилпентен-2

Физические свойства. Физические свойства алкенов похожи на свойства алканов, хотя все они имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем соответствующие алканы, например температура кипения пентана 36 °С, а пентена-1 30 °С. При обычных условиях алкены C_2 – C_4 — газы, C_5 – C_{15} — жидкости, начиная с C_{16} — твердые вещества. Алкены нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

Получение. В природе алкены встречаются редко. Поскольку алкены являются ценным сырьем для промышленного органического синтеза, разработано много способов их получения.

1. Основным промышленным источником алкенов служит *крекинг алканов*, входящих в состав нефти (см. § 19.7):

$$C_8H_{18} \xrightarrow{t} C_4H_{10} + C_4H_8$$

Крекинг протекает по свободнорадикальному механизму при высоких температурах (400–700 °С).

2. Другой промышленный способ получения алкенов — *дегидрирование алканов*.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Cr_2O_3} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

3. В лабораторных условиях алкены получают по реакциям *отщепления* (*элиминирования*), при которых от соседних атомов углерода отщепляются два атома или две группы атомов и образуется π-связь. К таким реакциям относятся следующие.

а) *Дегидратация спиртов* происходит при их нагревании с водоотнимающими средствами, например с серной кислотой при температуре выше 150 °С.

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{t,\ H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

б) *Отщепление галогеноводородов* проводят при действии *спиртовых растворов щелочей* на моноалкилгалогениды.

$$CH_3{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_3 + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KBr + H_2O$$

! При отщеплении H_2O от спиртов, HBr и HCl от алкилгалогенидов атом водорода преимущественно отщепляется от того из соседних атомов углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (от наименее гидрогенизированного атома углерода).

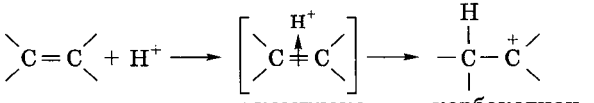
Эта закономерность носит название *правила Зайцева.*

в) *Дегалогенирование* происходит при нагревании дигалогенидов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, с активными металлами.

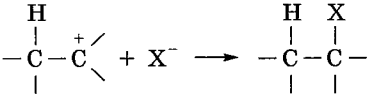
$$CH_2Br\text{–}CHBr\text{–}CH_3 + Mg \longrightarrow CH_2{=}CH\text{–}CH_3 + MgBr_2$$

Химические свойства алкенов. Химические свойства этих углеводородов определяются наличием в молекулах двойной связи. Электронная плотность π-связи достаточно подвижна, что создает условия для реакций с электрофильными частицами. Поэтому многие реакции алкенов протекают по механизму *электрофильного присоединения*, обозначаемому символом A_E (от англ. addition, electrophilic). *Реакции электрофильного присоединения* — ионные *процессы, протекающие в несколько стадий.*

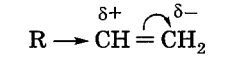
На первой стадии электрофильная частица (чаще всего протон H^+) взаимодействует с π-электронами двойной связи и образует π-комплекс, который затем превращается в *карбокатион* путем образования ковалентной σ-связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода.



На второй стадии карбокатион реагирует с анионом X^-, образуя вторую σ-связь за счет электронной пары аниона.



В реакциях электрофильного присоединения ион водорода присоединяется к тому из атомов углерода при двойной связи, на котором больше отрицательный заряд. Распределение зарядов определяется смещением π-электронной плотности под влиянием заместителей:



Электронодонорные заместители, проявляющие $+I$-эффект, смещают π-электронную плотность к более гидрогенизированному атому углерода и создают на нем частичный отрицательный заряд. Этим объясняется *правило Марковникова.*

! При присоединении полярных молекул HX (X = Hal, OH, CN и др.) к несимметричным алкенам водород присоединяется преимущественно к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

Рассмотрим конкретные примеры реакций присоединения.

1. *Гидрогалогенирование.* При взаимодействии алкенов с галогеноводородами (HCl, HBr) образуются алкилгалогениды.

$$CH_3–CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3–CHBr–CH_3$$

Продукты этой реакции определяются правилом Марковникова.

Следует, однако, подчеркнуть, что *в присутствии органического пероксида* полярные молекулы HX реагируют с алкенами *не по правилу* Марковникова.

$$CH_3–CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{R–O–O–R} CH_3–CH_2–CH_2Br$$

Причина отклонения от правила Морковникова — радикальный, а не ионный механизм реакции (в присутствии пероксида).

2. *Гидратация.* При взаимодействии алкенов с водой в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной) образуются спирты. Минеральные кислоты выполняют роль катализаторов и служат источниками протонов. Присоединение воды также идет по правилу Марковникова.

$$CH_3–CH=CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3–CH(OH)–CH_3$$

3. *Галогенирование.* Алкены обесцвечивают бромную воду.

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2–CH_2Br$$

Это *качественная реакция на двойную связь.*

4. *Гидрирование.* Присоединение водорода происходит в присутствии металлических катализаторов.

$$CH_3–CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} CH_3–CH_2–CH_3$$

5. Полимеризация алкенов и их производных в присутствии кислот протекает по механизму A_E:

$$nCH_2=CHR \xrightarrow{H^+} (CH_2–CHR)_n$$

где R — H, CH_3, Cl, C_6H_5 и т. д.

Молекулу $CH_2=CHR$ называют *мономером*, полученное соединение — *полимером*, число *n* — *степенью полимеризации.*

Полимеризация различных производных алкенов дает ценные промышленные продукты: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и другие (см. гл. 32).

Наряду с реакциями присоединения для алкенов характерны также **реакции окисления.** При *мягком окислении* алкенов водным раствором перманганата калия (*реакция Вагнера*) образуются двухатомные спирты.

$$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3HOCH_2–CH_2OH + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

В результате протекания этой реакции фиолетовый раствор перманганата калия быстро обесцвечивается и выпадает коричневый оса-

док оксида марганца(IV). Как и реакция обесцвечивания бромной воды, это *качественная реакция на двойную связь*. При *жестком окислении* алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO_2, например:

$$CH_3\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH_3\text{–}COOH$$

По продуктам окисления можно установить положение двойной связи в исходном алкене.

Как и все другие углеводороды, алкены горят и при обильном доступе воздуха образуют оксид углерода(IV) и воду.

$$C_nH_{2n} + {}^{3n}/_2O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O$$

При ограниченном доступе воздуха горение алкенов может приводить к образованию оксида углерода(II) и воды.

$$C_nH_{2n} + nO_2 \longrightarrow nCO + nH_2O$$

Если смешать алкен с кислородом и пропустить эту смесь над нагретым до 200 °С серебряным катализатором, образуется оксид алкена (эпоксиалкан, или эпоксид), например:

$$CH_2{=}CH_2 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow H_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$$

При любых температурах алкены окисляются озоном (озон более сильный окислитель, чем кислород). Если газообразный озон пропускают через раствор алкена в тетрахлорметане при температурах ниже комнатной, происходит реакция присоединения и образуются *озониды* — циклические пероксиды (см. уравнение (12.7)). Озониды очень неустойчивы и могут легко взрываться. Поэтому обычно их не выделяют, а сразу после получения разлагают водой — образуются карбонильные соединения (альдегиды или кетоны), строение которых указывает на строение подвергавшегося озонированию алкена (см. уравнение (12.8)).

Применение. Низшие алкены служат исходными веществами для промышленного органического синтеза. Из этилена получают этиловый спирт, полиэтилен, полистирол. Пропен используют для синтеза полипропилена, ацетона, глицерина.

§ 21.2. Алкадиены (диеновые углеводороды)

Алкадиены — непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2}.

Если двойные связи в углеродной цепи разделены двумя или более одинарными связями (например, пентадиен-1,4), такие двой-

ные связи называют **изолированными**. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями *не отличаются от свойств алкенов* с той лишь разницей, что в реакции могут вступать не одна, а две двойные связи независимо друг от друга.

Если двойные связи в углеродной цепи разделены только одной σ-связью, это **сопряженные** двойные связи. Важные представители сопряженных диенов:

$CH_2=CH-CH=CH_2$ — бутадиен-1,3 $\qquad$ $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ — изопрен

Существуют также диены с системой C=C=C, называемые *алленами*; такие двойные связи называют *кумулированными*. Первый член этого гомологического ряда *аллен* $CH_2=C=CH_2$ — бесцветный газ, $t_{пл} = -136{,}2$ °C, $t_{кип} = -34{,}5$ °C.

Далее мы рассмотрим только сопряженные диены, имеющие большое практическое значение.

Строение. В сопряженных диенах π-электронные облака двойных связей перекрываются между собой и образуют единое π-электронное облако. В сопряженной системе π-электроны уже не принадлежат определенным связям, они *делокализованы* по всем атомам. Поэтому, например, структурную формулу бутадиена-1,3 можно записать следующим образом:

$$CH_2{=}CH{=}CH{=}CH_2$$

Пунктирные линии показывают область делокализации электронов и обозначают промежуточный порядок связи (между C–C и C=C). Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей; чем она длиннее, тем больше делокализация π-электронов и тем устойчивее молекула.

Изомерия. Для алкадиенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов:
1) изомерия углеродного скелета;
2) изомерия положения двойных связей;
3) *цис–транс*-изомерия.

Номенклатура. Главную цепь в диенах выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи, и нумеруют с того конца, при котором сумма номеров положений двойных связей минимальна. В названии соответствующего алкана суффикс **-ан** заменяют на **-диен**.

Физические свойства. Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен — жидкость с $t_{кип} = 34$ °C.

Получение. Промышленная технология получения диенов основана на дегидрировании алканов. Бутадиен-1,3 (дивинил) получают из бутана:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Cr_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

изопрен (2-метилбутадиен-1,3) — из 2-метилбутана.

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Cr_2O_3} CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

Бутадиен-1,3 можно также получить по *реакции Лебедева* путем одновременного дегидрирования и дегидратации этанола.

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{t,\ ZnO,\ Al_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

Химические свойства. Для алкадиенов характерны реакции *электрофильного присоединения* A_E, свойственные алкенам. *Особенность сопряженных диенов* состоит в том, что две двойные связи в их молекулах функционируют как единая система, поэтому реакции присоединения могут протекать по двум направлениям:

1) по одной из двойных связей (*1,2-присоединение*);

2) по крайним атомам сопряженной системы с образованием новой двойной связи по центру этой системы (*1,4-присоединение*).

Так, присоединение брома к бутадиену может привести к двум продуктам:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{1,2} CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br$$

или

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{1,4} BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Путем подбора условий реакций можно направить присоединение по любому из этих двух направлений.

Самое важное свойство диенов — их *способность к полимеризации*, которую используют для получения синтетических каучуков. При полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук.

$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_n$$

Использование металлоорганических катализаторов в этой реакции позволяет получить каучук с регулярным строением, в котором все звенья цепи имеют *цис*-конфигурацию. Аналогичная реакция с изопреном дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к природному каучуку.

$$n CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \left(CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\right)_n$$

Применение. Основная область применения алкадиенов — синтез каучуков (см. гл. 32).

Задачи с решениями

Задача 125. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

Решение. Пропен можно поглотить, пропустив через бромную воду

$$CH_3–CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3–CHBr–CH_2Br$$

или через водный раствор перманганата калия.

$$CH_3–CH=CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow CH_3–CH(OH)–CH_2OH.$$

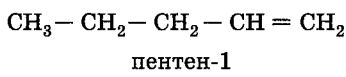
Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

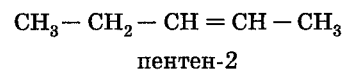
Задача 126. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н. у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.

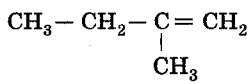
Решение. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению:

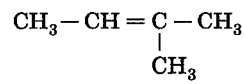
$$C_nH_{2n} + HBr \longrightarrow C_nH_{2n+1}Br$$

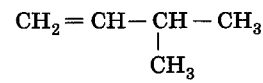
$\nu(HBr) = 2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$ моль. $\nu(C_nH_{2n}) = \nu(HBr) = 0{,}1$ моль. $M(C_nH_{2n}) = 7{,}0/0{,}1 = 70$ г/моль, следовательно $n = 5$. Существует пять структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10}:


пентен-1

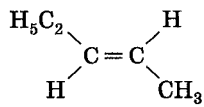

пентен-2

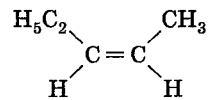

2-метилбутен-1


2-метилбутен-2


3-метилбутен-1

Из этих веществ только пентен-2 имеет *цис–транс*-изомеры:


транс-пентен-2


цис-пентен-2

Ответ. *цис*-Пентен-2.

Задача 127. Сколько существует индивидуальных веществ состава C_3H_5Cl, обесцвечивающих бромную воду? Напишите структурные формулы молекул этих веществ.

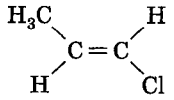
Решение. C_3H_5Cl — это монохлорпроизводное углеводорода C_3H_6. Это вещество обесцвечивает бромную воду, следовательно, имеет в составе двойную связь. Три атома углерода могут образовать только неразветвленный углеродный скелет с концевой двойной связью:

C–C=C

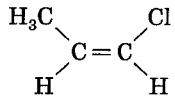
Структурная изомерия возможна только за счет положения атома хлора относительно двойной связи:

$CH_3–CH=CHCl$ (1-хлорпропен) $CH_3–CCl=CH_2$ (2-хлорпропен) $Cl–CH_2–CH=CH_2$ (3-хлорпропен)

1-Хлорпропен может существовать в виде *цис–транс*-изомеров:



транс-1-хлорпропен



цис-1-хлорпропен

Ответ. Четыре изомера.

Задача 128. Смесь изомерных углеводородов, имеющих плотностью по водороду 21, общим объемом 11,2 л (н. у.) прореагировала с бромной водой. При этом получено 40,4 г дибромпроизводного. Определите строение углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

Решение. Молярная масса изомерных углеводородов:

$$M(C_xH_y) = 21 \cdot 2 = 42 \text{ г/моль}$$

Следовательно, формула этих углеводородов C_3H_6. Такую молекулярную формулу имеют два вещества — пропен и циклопропан. Пропен реагирует с бромной водой:

$$CH_3–CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3–CHBr–CH_2Br$$

Молярная масса дибромпроизводного: $M(C_3H_6Br_2) = 202$ г/моль, его количество $\nu(C_3H_6Br_2) = 40{,}4/202 = 0{,}2$ моль. Следовательно, в исходной смеси 0,2 моль пропена. Общее количество углеводородов в смеси $11{,}2/22{,}4 = 0{,}5$ моль; оставшиеся 0,3 моль приходятся на долю циклопропана, который не взаимодействует с бромной водой.

Объемные доли газов в смеси равны их мольным долям.

φ(пропена) $= 0{,}2/0{,}5 = 0{,}4$, или 40%, φ(циклопропана) $= 0{,}6$, или 60%.

Ответ. 40% пропена, 60% циклопропана.

Задача 129. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 22,95 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 36,3 г дибромида. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

Решение. Пусть формула углеводорода C_xH_y (молярная масса $M = 12x + y$). Реакции присоединения хлора и брома протекают по уравнениям:

$$C_xH_y + Cl_2 = C_xH_yCl_2$$

$$C_xH_y + Br_2 = C_xH_yBr_2$$

По условию количества дихлорида и дибромида равны:

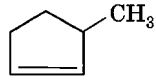
$$\nu(C_xH_yCl_2) = 22{,}95/(12x + y + 71)$$
$$\nu(C_xH_yBr_2) = 36{,}3/(12x + y + 160)$$
$$22{,}95/(12x + y + 71) = 36{,}3/(12x + y + 160)$$
$$12x + y = 82.$$

Поскольку x и y — натуральные числа, $x < 7$. При $x = 6$ получаем $y = 10$, что соответствует формуле C_6H_{10}. Углеводородов с $x < 6$ (C_5H_{22}, C_4H_{34} и т. д.) не существует, следовательно, C_6H_{10} — единственное решение.

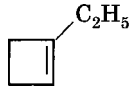
Данный углеводород принадлежит гомологическому ряду C_nH_{2n-2}, содержит только одну двойную связь, поскольку может присоединить максимально два атома брома или хлора. Следовательно, в составе этой молекулы имеется один цикл. Изомеры:



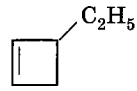
циклогексен



3-метилциклопентен



1-этилциклобутен



3-этилциклобутен

Ответ. C_6H_{10}.

Задача 130. Три углеводорода A, B и C имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания 1 моль углеводорода A требуется такой же объем кислорода, как и для сжигания смеси, состоящей из 1 моль B и 1 моль C. Углеводороды B и C — изомеры, причем других изомеров они не имеют. Бромирование A приводит только к одному монобромпроизводному. Определите возможные структурные формулы A, B и C. Напишите уравнения реакций.

Решение. Эта задача допускает несколько решений. Рассмотрим простейшее решение. Одинаковый элементный состав (т. е. одинаковые элементы с одинаковыми массовыми долями) имеют все углеводороды состава C_nH_{2n} (алкены и циклоалканы). Действительно,

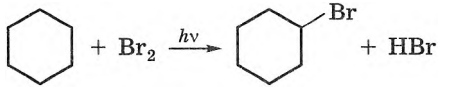
$$\omega(C) = 12n/(12n + 2n) = 6/7$$
$$\omega(H) = 2n/(12n + 2n) = 1/7$$

Уравнения горения имеют следующий вид:

$$C_xH_{2x} + (3x/2)O_2 = xCO_2 + xH_2O$$
$$C_yH_{2y} + (3y/2)O_2 = yCO_2 + yH_2O$$
$$C_zH_{2z} + (3z/2)O_2 = zCO_2 + zH_2O$$

По условию задачи, при горении 1 моль C_xH_{2x} расходуется столько же молей кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из 1 моль C_yH_{2y} и 1 моль C_zH_{2z}. Это означает, что $3x/2 = 3y/2 + 3z/2$, т. е. $x = y + z$. Теперь найдем x, y и z.

По условию углеводороды B и C — изомеры, причем других изомеров не имеют. Из всех веществ состава C_nH_{2n} два изомера имеет только C_3H_6 — пропен и циклопропан ($y = 3$, $z = 3$). Отсюда следует, что в состав вещества A входят шесть атомов углерода ($x = y + z = 6$). Из всех веществ состава C_6H_{12} единственное монобромпроизводное при бромировании дает циклогексан.



Таким образом, A — циклогексан, B — пропен $CH_3–CH=CH_2$, C — циклопропан.

Задача 131. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Решение. Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению:

$$3C_nH_{2n} + 2KMnO_4 + 4H_2O = 3C_nH_{2n}(OH)_2 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

Из 3 моль алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется 2 моль MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г). По условию задачи

$$42n \cdot 2{,}07 = 174$$

Откуда $n = 2$. Искомый алкен — этилен, C_2H_4.

Ответ. C_2H_4.

Задачи для самостоятельного решения

841. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C_8H_{16}, образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

842. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12}, имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

843. Какой простейший непредельный углеводород имеет *цис-* и *транс*-изомеры? Приведите примеры этих изомеров.

844. Чем принципиально отличаются механизмы реакций этана и этилена с хлором?

845. Напишите уравнение реакции дегидратации спирта, приводящей к образованию бутена-1. Укажите условия.

846. Напишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к пропилену.

847. Напишите уравнение реакции присоединения 1 моль брома к 1 моль бутадиена-1,3.

848. Напишите не менее трех химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите необходимые условия протекания реакций.

849. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: олеиновая кислота, пропан, этилен, бром? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

850. Напишите формулу метилгексадиена, существующего в виде четырех пространственных изомеров.

851. Углеводород А легче воздуха, при гидрировании образует соединение В, тяжелее воздуха. Соединение В вступает в реакцию замещения с хлором, образуя соединение С — газ, легко переходящий в жидкость, на чем основано его применение в медицине для местной анестезии. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

852. Вещество А представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяющуюся. При нагревании этого вещества в присутствии концентрированной серной кислоты образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, соединение В образует тяжелую жидкость С. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

853. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных этиленовых углеводородов, плотность паров которых по водороду 35.

854. Какую массу брома может присоединить 14 г смеси изомерных бутенов?

855. Какой объем воздуха расходуется для полного сгорания пропена объемом 2 л? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

856. Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н. у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.

857. Какой объем этилена можно окислить кислородом объемом 10 л для получения ацетальдегида? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

858. Сколько существует индивидуальных веществ состава C_4H_7Cl, обесцвечивающих водный раствор перманганата калия? Напишите структурные формулы молекул этих веществ.

859. Какие вещества из перечисленных ниже могут вступать попарно в реакции? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают. Бензол, хлор, хлороводород, этилен.

860. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из карбоната кальция и углерода с использованием любых неорганических реактивов можно получить:
а) 1,2-дихлорэтан,
б) 1,1-дихлорэтан.

861. Дегидратацией каких спиртов можно получить 2-метилбутен-2 и 4-метилпентен-1?

862. Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к 3,3,3-трифторпропену.

863. В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.

864. Поясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлорида иода ICl к триметилэтилену.

865. Углеводород А, подвергающийся полимеризации, в реакции с избытком брома образует соединение состава $C_5H_8Br_4$, а при гидрировании превращается в разветвленный углеводород C_5H_{12}. Назовите соединение А и напишите уравнения реакций.

866. Углеводород имеет структурную формулу

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

Назовите данное соединение по международной номенклатуре и укажите тип гибридизации каждого атома углерода. Напишите уравнения возможных реакций этого углеводорода с хлороводородом и структурные формулы четырех изомеров этого углеводорода с открытой углеродной цепью.

867. Газовая смесь состоит из насыщенного и ненасыщенного углеводородов, имеющих одинаковую молекулярную массу. Плотность данной смеси по гелию равна 14. Определите молекулярную формулу углеводородов, напишите их структурные формулы.

868. Как, используя представления о механизме реакций присоединения, можно объяснить, что реакция хлора с этиленом в растворе CCl_4 приводит к 1,2-дихлорэтану, а в воде преимущественно образуется 2-хлорэтанол? Изобразите механизмы этих двух реакций в виде схем.

869. Определите молекулярную формулу фторпроизводного бутена, если известно, что оно содержит 4,545% водорода по массе. Напишите структурные формулы четырех изомеров данного вещества, имеющих *цис*-строение.

870. Сколько молей хлора вступило в реакцию с 0,5 моль этилена, если при этом образовался 1 моль хлороводорода?

871. 10 л смеси этилена и пропана и 10 л водорода пропустили над катализатором, в результате чего общий объем смеси уменьшился до 16 л. Определите объемное содержание пропана в исходной смеси.

872. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:

$$\text{бутадиен-1,3} \xrightarrow[40\,^\circ C]{Br_2} A \xrightarrow[H_2O]{2NaOH} B \xrightarrow{H_2,\,Pt} C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4\,(изб.)} D$$

873. Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г присоединяет максимально 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.

874. 8,4 г углеводорода присоединяет 3,36 л (н. у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

875. Обсудите возможность протекания реакции между следующими веществами.

а) Пропен и хлор.

б) Пентен-2 и перманганат калия.

в) Пентен-2 и вода.

Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

876. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) Бутанол-2.

2) 2-Метилпропен + KCl + H_2O.

3) Бутен-1 + CH_3OH + NaBr.

Напишите полные уравнения реакций.

877. Какие углеводороды образуются при дегидрогалогенировании:

а) 2-метил-2-хлорбутана,

б) 2-метил-3-хлорбутана,

в) 2,3-диметил-2-бромбутана;

при дегалогенировании:

а) $(CH_3)_2CBr–CH_2–CH_2Br$,

б) $(CH_3)_3C–CHCl–CH_2Cl$?

Какие реактивы следует использовать? Назовите полученные соединения.

878. Напишите возможные структуры бромалканов, которые при нагревании со спиртовым раствором гидроксида калия образуют вещество состава C_5H_{10}, обесцвечивающее бромную воду и существующее в виде двух стереоизомеров. Напишите уравнения упомянутых реакций.

879. Газ, образовавшийся при нагревании 28,75 мл предельного одноатомного спирта (плотность 0,8 г/мл) с концентрированной серной кислотой, присоединяет 8,96 л (н. у.) водорода. Определите строение исходного спирта, если выход углеводорода составляет 80% от теоретического.

880. Смесь циклогексена и водорода с мольным соотношением компонентов 1 : 5 пропустили над никелевым катализатором. Реакция прошла на 40%. Вычислите мольное соотношение веществ в конечной смеси.

881. При дегидратации насыщенного спирта получен алкен, который полностью реагирует с бромоводородом, полученным из 51,5 г бромида натрия. При сжигании углеводорода образуется 44,8 л углекислого газа (н. у.). Какой спирт и в каком количестве был дегидратирован?

882. При пропускании пентадиена-1,3 через 89,6 г 2,5%-го водного раствора брома получена смесь бромпроизводных в молярном соотношении 2 : 3 (более тяжелого производного содержалось меньше). Какой объем кислорода (н. у.) необходим для полного окисления такого же количества пентадиена?

883. Смесь бутена-2 и водорода, имеющая плотность по гелию 3,2, пропустили над никелевым катализатором, после чего получена газовая смесь с плотностью по гелию 3,55. Рассчитайте выход продукта реакции.

884. При пропускании смеси *цис-* и *транс*-изомеров алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась больше массы алкена. Установите строение алкена.

885. При пропускании смеси *цис-* и *транс*-изомеров алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась меньше массы исходного алкена. Определите минимально возможное число атомов углерода в алкене.

886. К 50 г 32,4%-го раствора бромоводородной кислоты добавили изопропиламин. Через полученный раствор пропускали пропен, до тех пор пока не закончилось поглощение газа; после пропускания пропена масса раствора составила 60,1 г. Вычислите объем поглощенного газа в пересчете на нормальные условия.

887. Углеводород X при действии избытка бромной воды образует дибромпроизводное, содержащее 57,5% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты образует две одноосно́вные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

888. Смесь этиленового углеводорода и водорода общим объемом 13,44 л (н. у.) пропустили при 200 °С над платиновым катализатором. При этом реакция прошла с выходом 75% от теоретического; объем смеси уменьшился до 10,08 л. При пропускании исходной смеси через склянку с бромной водой весь углеводород прореагировал и масса склянки увеличилась на 8,4 г. Определите состав исходной смеси (в % по объему) и строение исходного алкена.

889. При реакции этиленового углеводорода с хлором в темноте образуется 42,3 г дихлорида, а при реакции образца такой же массы с бромом в тетрахлорметане — 69 г дибромида. Установите возможные структурные формулы исходного углеводорода.

890. Смесь циклогексана и циклогексена обесцвечивает 320 г 10%-го раствора брома в четыреххлористом углероде. Найдите массовые доли компонентов исходной смеси, если циклогексан, входящий в ее состав, при дегидрировании дает такое количество бензола, которое может полностью прореагировать на свету с хлором, полученным при взаимодействии 26,1 г оксида марганца(IV) и избытка соляной кислоты.

891. Смесь паров пропина и изомерных монохлоралкенов при 145 °С и давлении 96,5 кПа занимает объем 18,0 л; при сжигании этой смеси в избытке кислорода образуется 18,0 г воды. Напишите все возможные структурные формулы монохлоралкенов. Вычислите объем 1,7%-го раствора нитрата серебра (плотность 1,01 г/мл), который может прореагировать с продуктами сжигания исходной смеси, если известно, что ее плотность по воздуху равна 1,757.

892. На 1 моль алкилиодида неизвестного строения подействовали спиртовым раствором гидроксида калия и получили смесь двух изомерных алкенов в соотношении 1 : 7 по массе. Главного продукта реакции получено 49 г. Определите строение исходного соединения и продуктов реакции.

893. Два нециклических углеводорода имеют по одной двойной связи. Молярные массы этих углеводородов относятся как 1 : 2. После полного гидрирования исходных углеводородов отношение молярных масс полученных соединений составляет 0,5172. Какие это углеводороды?

894. При окислении 0,1 моль неизвестного органического вещества кислым раствором перманганата калия образовались 4,48 л (н. у.) углекислого газа, 36,24 г $MnSO_4$, 20,88 г K_2SO_4 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества водным раствором перманганата калия.

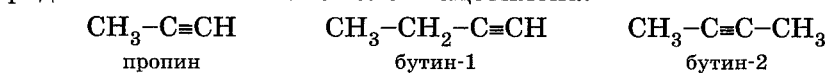
895. Три углеводорода A, B и C имеют одинаковый элементный состав. Для полного сжигания 1 моль углеводорода A требуется такой же объем кислорода, что и для сжигания смеси, состоящей из 1 моль B и 1 моль C. Углеводород B не имеет изомеров. Углеводород A не имеет пространственных изомеров, обесцвечивает бромную воду, при дегидроциклизации образует вещество, не реагирующее с раствором перманганата калия. Определите возможные структурные формулы A, B и C. Напишите уравнения реакций.

Глава 22

УГЛЕВОДОРОДЫ С ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ (алкины)

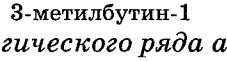
§ 22.1. Общая характеристика

Алкины — непредельные углеводороды, в молекулах которых *одна тройная связь*. Первый представитель этого класса — ацетилен HC≡CH, в связи с чем алкины также называют ацетиленовыми углеводородами. Ближайшие гомологи ацетилена:



пропин бутин-1 бутин-2

Простейший алкин с разветвленным углеродным скелетом:



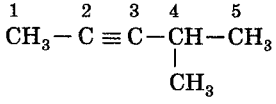
3-метилбутин-1

Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} совпадает с общей формулой алкадиенов, поэтому алкины и алкадиены являются межклассовыми изомерами.

Строение. Строение тройной связи в алкинах подробно рассмотрено в § 3.4. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Две σ-связи, образованные этими гибридными орбиталями, располагаются по прямой, т. е. угол между этими связями 180° (см. рис. 3.7); две π-связи образованы при перекрывании двух пар негибридных 2*p*-орбиталей соседних атомов углерода; тройная связь — это сочетание одной σ- и двух π-связей (см. рис. 3.8). Дополнительное связывание двух атомов углерода приводит к тому, что расстояние между ядрами углерода уменьшается, и длина тройной связи C≡C, составляющая 0,120 нм, меньше длины как одинарной, так и двойной связи; энергия тройной связи составляет 828 кДж/моль.

Изомерия. *Структурная изомерия* алкинов обусловлена изомерией углеродного скелета (например, 3-метилбутин-1 и пентин-1) и положением тройной связи (бутин-1 и бутин-2; см. выше). Пространственная изомерия для алкинов не характерна.

Номенклатура. В алкинах с неразветвленной углеродной цепью нумерацию начинают с того конца, ближе к которому находится тройная связь. В названии соответствующего алкана суффикс **-ан** заменяют на **-ин**. В разветвленных алкинах выбирают главную цепь так, чтобы она содержала тройную связь, даже если эта цепь не самая длинная. Перед названием главной цепи указывают номер атома углерода, при котором находится заместитель, и название этого заместителя. Номер после названия главной цепи указывает положение тройной связи, например:



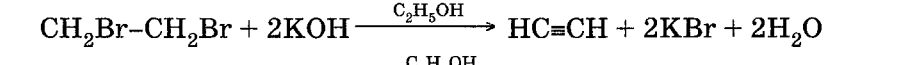
4-метилпентин-2

Физические свойства. Свойства алкинов похожи на свойства алканов и алкенов. При обычных условиях алкины C_2 – C_4 — газы, C_5 – C_{16} — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Так, у этилена $t_{кип} = -103$ °С, ацетилен же кипит при −83,6 °С; пропен и пропин — при −47 и −23 °С соответственно.

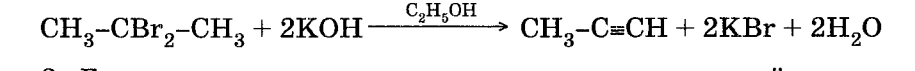
Растворимость низших алкинов в воде очень мала, но выше, чем алкенов и алканов. Алкины хорошо растворимы в неполярных органических растворителях.

§ 22.2. Получение алкинов

1. Общий способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена либо у соседних, либо у одного атома углерода, под действием *спиртового раствора щелочи*.

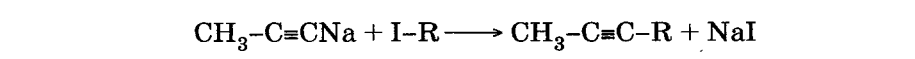


$$CH_2Br\text{–}CH_2Br + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} HC{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$$



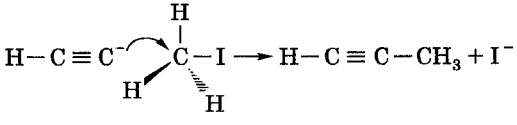
$$CH_3\text{–}CBr_2\text{–}CH_3 + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3\text{–}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$$

2. Гомологи ацетилена можно также получать, действуя галогеналканами на соли ацетиленовых углеводородов (ацетилениды).

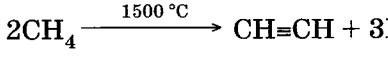


$$CH_3\text{–}C{\equiv}CNa + I\text{–}R \longrightarrow CH_3\text{–}C{\equiv}C\text{–}R + NaI$$

Эта реакция — пример *нуклеофильного замещения*, где *нуклеофил* — ацетиленидный *карбанион*.



3. В *промышленности* ацетилен получают путем высокотемпературного крекинга метана.



$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

или его ближайших гомологов этана и пропана, причем в этом случае ацетилен образуется при более низких температурах.

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200\ ^\circ C} C_2H_2 + 2H_2, \qquad 2C_3H_8 \xrightarrow{1200\ ^\circ C} 3C_2H_2 + 5H_2$$

Сырьем для крекинга служат природный газ и нефть (см. § 19.7).

В *лабораторных условиях* ацетилен получают гидролизом карбида кальция.

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

§ 22.3. Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Для ацетилена и его гомологов характерны реакции электрофильного присоединения A_E. В отличие от алкенов в случае алкинов реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение по тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение по двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π-электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

1. *Галогенирование.* Галогены присоединяются к алкинам в две стадии. Например, присоединение брома к ацетилену приводит к образованию дибромэтена, который, в свою очередь, реагирует с избытком брома с образованием тетрабромэтана.

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} CHBr{=}CHBr \xrightarrow{Br_2} CHBr_2{-}CHBr_2$$

Суммарно:

$$C_2H_2 + 2Br_2 \longrightarrow C_2H_2Br_4$$

Алкины, как и алкены, *обесцвечивают бромную воду.*

2. *Гидрогалогенирование.* Галогеноводороды присоединяются по тройной связи труднее, чем по двойной. Для активации галогеноводорода используют $AlCl_3$ — сильную кислоту Льюиса. Из ацетилена при этом можно получить *винилхлорид* (хлорэтен), который используют при производстве важного полимера поливинилхлорида.

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_2{=}CHCl$$

При избытке галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование алкина, причем для несимметричных алкинов присоединение идет по правилу Марковникова на каждой стадии, например:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + 2HBr \xrightarrow{AlBr_3} CH_3{-}CBr_2{-}CH_3$$

3. *Гидратация.* Присоединение воды к алкинам *катализируют соли ртути*(II).

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} [CH_2{=}CH{-}OH] \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

На первой стадии образуется непредельный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты принято называть *виниловыми* или *енолами*.

Отличительная черта енолов — их неустойчивость. В момент образования они *изомеризуются* в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) путем переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π-связь между атомами углерода разрывается, и образуется π-связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является бóльшая прочность двойной связи C=O по сравнению с двойной связью C=C.

В результате реакции гидратации *только ацетилен превращается в альдегид*; гидратация *гомологов ацетилена* протекает по правилу Марковникова, и образующиеся енолы изомеризуются в *кетоны*. Так, например, пропин превращается в ацетон:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} [CH_3{-}C(OH){=}CH_2] \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Реакция гидратации алкинов была открыта М. Г. Кучеровым (1881 г.) и носит название *реакции Кучерова*.

4. *Кислотные свойства*. Особенностью алкинов, имеющих *концевую тройную связь*, является их способность отщеплять протон под действием сильных оснований, т. е. проявлять слабые кислотные свойства. Возможность отщепления протона обусловлена сильной поляризацией σ-связи: ≡C←H. Причина поляризации — высокая электроотрицательность атома углерода в *sp*-гибридном состоянии. Поэтому алкины, в отличие от алкенов и алканов, способны образовывать соли, называемые *ацетиленидами*.

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + NaH \longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}Na + H_2$$

Ацетилениды серебра и меди(I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди(I). Эти реакции служат для обнаружения алкинов с тройной связью на конце цепи.

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\text{белый осадок}}{Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag\downarrow} + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$R{-}C{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow \underset{\text{красный осадок}}{R{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow} + NH_4Cl + NH_3$$

Ацетилениды серебра и меди(I) как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии хлороводородной кислоты с выделением исходного алкина.

$$R{-}C{\equiv}C{-}Cu + HCl \rightarrow R{-}C{\equiv}CH + CuCl$$

Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, *можно выделять алкины из смесей с другими углеводородами*.

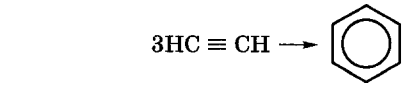
5. *Полимеризация.* В присутствии катализаторов молекулы алкинов могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются разные продукты. Так, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется до винилацетилена:

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

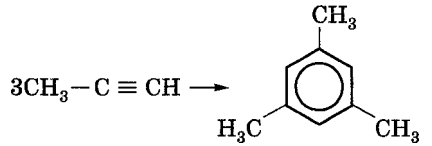
Винилацетилен обладает высокой реакционной способностью; присоединяя хлороводород, он образует *хлоропрен*, используемый для получения искусственного каучука.

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600 °С происходит *тримеризация* ацетилена с образованием бензола:



В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также ближайшие гомологи ацетилена, например:



6. *Реакции окисления и восстановления.* Алкины легко окисляются различными окислителями, в частности перманганатом калия. При этом раствор перманганата калия обесцвечивается, что служит указанием на наличие кратной связи. *При окислении* обычно *происходит разрыв тройной связи* и образуются карбоновые кислоты.

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' + 3[O] + H_2O \longrightarrow R{-}COOH + R'{-}COOH$$

В присутствии металлических катализаторов алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы.

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

Применение. Доступность ацетилена способствовала развитию промышленности органического синтеза. Выше уже отмечена возможность получения из ацетилена уксусного альдегида и из гомологов ацетилена по реакции Кучерова — различных кетонов. Большой интерес представляют реакции алкинов с кетонами. Например, реакцией ацетилена с ацетоном можно получить изопрен — исходное вещество для получения синтетического каучука. Хлоропрен также получают из винилацетилена. Ацетилен используется при сварке (кислородно-ацетиленовая сварка) металлов, поскольку при его горении развивается высокая температура.

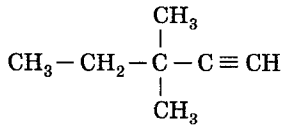
Задачи с решениями

Задача 132. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12}, главная цепь которых состоит из пяти атомов углерода, и назовите их.

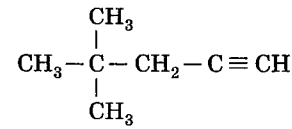
Решение. Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2:

$$C{-}C{-}C{-}C{\equiv}C \qquad C{-}C{-}C{\equiv}C{-}C$$

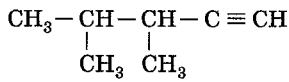
В первом случае возможны четыре структурных изомера (две группы $-CH_3$ в положениях 3,3; 3,4; 4,4 или одна группа $-C_2H_5$ в положении 3):



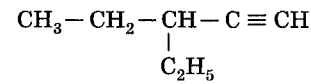
3,3-диметилпентин-1



4,4-диметилпентин-1

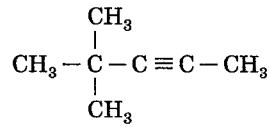


3,4-диметилпентин-1



3-этилпентин-1

Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:



4,4-диметилпентин-2

Ответ. Пять изомеров.

Задача 133. При пропускании смеси пропана и ацетилена через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н. у.) оксида углерода(IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:

$$HC{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow HCBr_2{-}CHBr_2$$

1,3 г — это масса ацетилена. $\nu(C_2H_2) = 1{,}3/26 = 0{,}05$ моль. Согласно уравнению реакции

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

при сгорании 0,05 моль ацетилена выделилось $2 \cdot 0{,}05 = 0{,}1$ моль CO_2. Общее количество CO_2 составляет $14/22{,}4 = 0{,}625$ моль. В реакции сгорания пропана

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

выделилось 0,625 – 0,1 = 0,525 моль CO_2, при этом вступило в реакцию 0,525/3 = 0,175 моль C_3H_8, его масса равна 0,175 · 44 = 7,7 г.

Общая масса смеси углеводородов 1,3 + 7,7 = 9,0 г, массовая доля пропана $\omega(C_3H_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%.

Ответ. 85,6% пропана.

Задача 134. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

Решение. Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра, при этом поглощается бутин-1.

$$CH_3–CH_2–C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3–CH_2–C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

Бутин-2 не реагирует с $[Ag(NH_3)_2]OH$ и улетучивается.

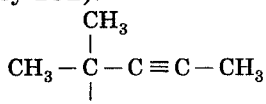
Задача 135. Ацетиленовый углеводород, содержащий пять атомов углерода в главной цепи, может максимально присоединить 80 г брома с образованием продукта реакции массой 104 г. Определите строение ацетиленового углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.

Решение. По тройной связи ацетиленовых углеводородов могут присоединиться две молекулы брома:

$$C_nH_{2n-2} + 2Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n-2}Br_4$$

$\nu(Br_2) = 80/160 = 0,5$ моль. $\nu(C_nH_{2n-2}) = 0,5/2 = 0,25$ моль. В реакцию с бромом вступило 104 – 80 = 24 г углеводорода C_nH_{2n-2}, его молярная масса: $M(C_nH_{2n-2}) = 24/0,25 = 96$ г/моль; откуда следует, что $n = 7$.

Углеводород C_7H_{12} не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, следовательно, тройная связь находится в середине цепи. Существует только один алкин состава C_7H_{12} с пятью атомами углерода в главной цепи и с тройной связью в положении 2 — это 4,4-диметилпентин-2 (см. задачу 132).



4,4-диметилпентин-2

Ответ. 4,4-Диметилпентин-2.

Задача 136. Эквимолярная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:

$$HC{\equiv}CH + Ag_2O \longrightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + H_2O$$

$$CH_2O + 2Ag_2O \longrightarrow 4Ag\downarrow + CO_2 + H_2O$$

(Уравнения реакций записаны в упрощенном виде.)

Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O. Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет $69,6/232 = 0,3$ моль. В первую реакцию вступило x моль Ag_2O, во вторую — $2x$ моль Ag_2O, всего 0,3 моль. Откуда $x = 0,1$.

$m(C_2H_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(CH_2O) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси $2,6 + 3,0 = 5,6$ г. Массовые доли компонентов в смеси:

$$\omega(C_2H_2) = 2,6/5,6 = 0,464, \text{ или } 46,4\%$$

$$\omega(CH_2O) = 3,0/5,6 = 0,536, \text{ или } 53,6\%$$

Ответ. 46,4% ацетилена, 53,6% формальдегида.

Задача 137. Дихлоралкан, в котором атомы хлора находятся у соседних атомов углерода, обработали избытком спиртового раствора щелочи. Масса выделившегося газа в 2,825 раза меньше массы исходного дихлоралкана. Установите строение исходного соединения и продукта реакции.

Решение. При обработке дихлоралкана избытком спиртового раствора щелочи отщепляются две молекулы хлороводорода и образуется алкин.

$$C_nH_{2n}Cl_2 + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} C_nH_{2n-2} + 2KCl + 2H_2O$$

Согласно уравнению реакции, из 1 моль $C_nH_{2n}Cl_2$ массой $(14n + 71)$ г выделяется 1 моль C_nH_{2n-2} массой $(14n - 2)$ г.

По условию

$$(14n - 2) \cdot 2,825 = 14n + 71$$

Откуда $n = 3$. Искомый алкин — пропин $CH_3{-}C{\equiv}CH$, он образуется из 1,2-дихлорпропана.

$$CH_3CHCl{-}CH_2Cl + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3C{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O$$

Ответ. 1,2-Дихлорпропан; пропин.

Задачи для самостоятельного решения

896. Какие виды изомерии возможны для углеводородов гомологического ряда ацетилена?

897. В чем заключаются особенности горения ацетилена?

898. Как из ацетилена получить в две стадии циклогексан? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

899. Напишите формулу углеводорода, в молекуле которого все четыре атома углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации.

900. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при каталитическом гидрировании 2-метилпентан. Назовите эти углеводороды.

901. При нагревании углеводорода А образуются два вещества — простое и сложное В. При пропускании соединения В через

трубку с активированным углем, нагретым до 650 °С, образуется вещество С — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

902. Вещество А бурно реагирует с водой с образованием двух сложных веществ, одно из которых — газообразное вещество В. Вещество В способно присоединить хлор в объеме вдвое большем своего объема; при этом образуется вещество С — растворитель многих органических веществ. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

903. Ацетилен массой 15,6 г присоединил 43,8 г хлороводорода. Установите структуру продукта реакции.

904. Ацетилен массой 10,4 г присоединил хлороводород массой 14,6 г. Установите структуру продукта реакции.

905. Рассчитайте элементный состав (в % по массе) изомерных ацетиленовых углеводородов, плотность паров которых по кислороду равна 1,69. Напишите структурные формулы возможных изомеров.

906. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетилена (н. у.)?

907. Составьте уравнение полного сгорания ацетиленового углеводорода — второго члена гомологического ряда алкинов. Рассчитайте, сколько литров воздуха потребуется для сжигания 5,6 л этого углеводорода.

908. Напишите формулу простейшего алкина с разветвленным углеродным скелетом. Напишите три уравнения реакций, описывающие свойства этого соединения.

909. Исходя из ацетилена и неорганических реактивов получите метан.

910. Исходя из карбоната кальция и других неорганических реактивов получите симметричный тетрабромэтан. Сколько стадий потребуется для этого? Напишите уравнения протекающих реакций.

911. Напишите уравнение реакции тримеризации ближайшего гомолога ацетилена.

912. Предложите способ определения положения тройной связи в пентине.

913. Как определить, какой из двух углеводородов ацетилен, а какой бутин-1? Напишите уравнения соответствующих реакций.

914. Как получить а) ацетилен из этилена; б) бутин-2 из бутена-2? Напишите уравнения реакций.

915. Какие соединения можно получить при действии спиртового раствора гидроксида калия на 1,1- и 1,2-дибромбутан?

916. Как разделить смесь этина, пропена и пропана?

917. В трех запаянных ампулах находятся газы: метан, углекислый газ, ацетилен. Опишите, как, основываясь на различии в хими-

ческих и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится. Напишите необходимые уравнения реакций.

918. Органическое вещество X вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра(I), но не реагирует с гидроксидом меди(II). Какое это вещество? Напишите уравнение реакции.

919. Какие вещества могут вступать попарно в реакции: метан, хлор, хлороводород, пропин? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

920. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:

$$CaO \xrightarrow{C(\text{изб}),\ t} A \xrightarrow{H_2O} B \xrightarrow{[Cu(NH_3)_2]Cl} C \xrightarrow{HBr} D$$

921. Сколько миллилитров 5%-го раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл) может полностью прореагировать с 5,4 г смеси бутина-1, бутадиена-1,3 и бутина-2?

922. Какой объем пропина (н. у.) пропустили через 50 г 3,2%-го раствора брома в воде, если в результате образовались два разных бромпроизводных в равных количествах?

923. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула, в состав которой входит n атомов углерода? Ответ обоснуйте.

924. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

1) бутин-1 + CuBr;

2) KOOC–COOK + MnO_2 + KOH + H_2O;

3) бутин-2 + KBr + H_2O?

Напишите полные уравнения реакций.

925. Обсудите возможность протекания реакции между следующими веществами:

а) пропин и хлороводород;

б) этин и перманганат калия;

в) бутин-1 и аммиачный раствор оксида серебра.

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

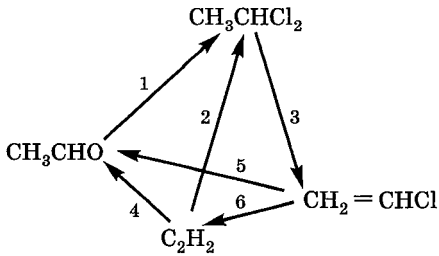
926. При пропускании смеси этана и ацетилена через склянку с бромной водой масса содержимого склянки увеличилась на 5,2 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 56 л углекислого газа (н. у.). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

927. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$\text{Ацетон} \xrightarrow{PCl_5} A \xrightarrow[C_2H_5OH]{2KOH} B \xrightarrow{NaNH_2} C \xrightarrow{CH_3I} D \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} E \xrightarrow[t]{H_2,\ Ni} F$$

Назовите неизвестные вещества A – F и напишите их структурные формулы.

928. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



929. Смесь пропена и ацетилена объемом 896 мл (н. у.) пропущена через 800 г раствора брома в воде с массовой долей 2%. Для полного обесцвечивания бромной воды потребовалось добавить 3,25 г цинковой пыли. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

930. 1,12 л (н. у.) смеси ацетилена с этиленом могут прореагировать в темноте с 3,82 мл брома (плотность 3,14 г/мл). Во сколько раз уменьшится объем этой же газовой смеси после пропускания через аммиачный раствор оксида серебра?

931. Смесь этана, пропена и ацетилена занимает объем 448 мл (н. у.) и может обесцветить 40 мл 5%-го раствора брома в тетрахлорметане (плотность 1,6 г/мл). Минимальный объем 40%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл), который может поглотить весь оксид углерода(IV), образующийся при полном сгорании этой же смеси, составляет 5 мл. Определите состав смеси (в % по объему).

932. 2,8 л (н. у.) смеси алкана, алкина и алкена, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) или присоединить 28 г брома. Определите качественный и количественный (в % по объему) состав исходной смеси углеводородов.

933. 7,84 л (н. у.) смеси газообразных этиленового и ацетиленового углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, может присоединить 80 г брома. Полученная смесь продуктов присоединения брома имеет массу 94,4 г. Определите строение и состав (в % по массе) исходной смеси углеводородов.

934. Смесь этана, этилена и ацетилена объемом 3,36 л (н. у.) пропускают через раствор брома в четыреххлористом углероде с неизвестной массовой долей. Объем газов уменьшился до 1,12 л, количество брома в растворе стало 0,04 моль. Определите начальное количество брома в растворе, если в исходной смеси молярное соотношение этилена и ацетилена 1 : 1. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

935. Смесь ацетиленового углеводорода и кислорода имеет плотность по водороду 18,55. После сгорания углеводорода и охлаждения продуктов реакции образовавшуюся газовую смесь пропустили через раствор брома в бензоле. Объем смеси уменьшился в 3 раза. Определите объемные доли газов в исходной смеси и строение углеводорода.

936. При сжигании в кислороде смеси пропена, бутина-1 и паров хлорпропена и охлаждении продуктов полного сгорания образовалось 2,74 мл жидкости с плотностью 1,12 г/мл, которая при взаимодействии с раствором карбоната натрия может выделить 224 мл газа (н. у.). Вычислите минимальный и максимальный объемы кислорода, который может вступить в реакцию в условиях опыта (в пересчете на н. у.).

937. Углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 73,4% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты дает две одноосно́вные карбоновые кислоты. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций.

938. Углеводород X при действии избытка бромной воды образует тетрабромпроизводное, содержащее 75,8% брома по массе, а при кипячении с раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты дает только одну одноосно́вную карбоновую кислоту. Установите молекулярную и структурную формулы углеводорода X. Напишите уравнения проведенных реакций, а также уравнение реакции гидратации этого углеводорода.

939. К 10 мл газообразного углеводорода добавили 70 мл кислорода и смесь подожгли с помощью электрической искры. По окончании реакции и конденсации образовавшегося водяного пара объем газа составил 65 мл. После встряхивания этой смеси с раствором щелочи объем газа уменьшился до 25 мл. Объемы газов измерены при одинаковых условиях. Установите формулу углеводорода.

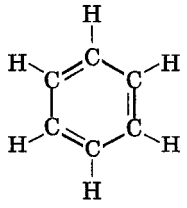
Глава 23

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (арены)

§ 23.1. Общая характеристика

Ароматические углеводороды (арены) — вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько *бензольных* колец — циклических структур с особой природой связей между атомами углерода.

Понятие «бензольное кольцо» требует специального обсуждения. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола. Молекулярная формула бензола C_6H_6. Первая структурная формула бензола была предложена в 1865 г. немецким ученым А. Кекуле.



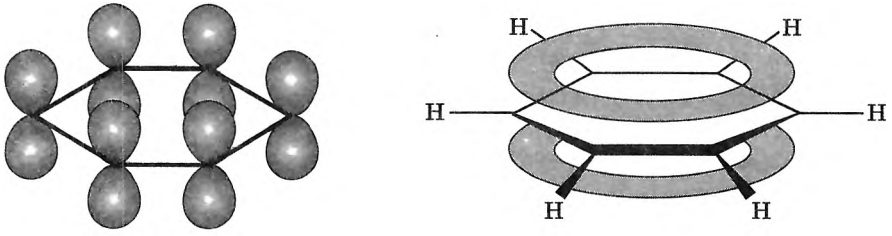
или



Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода в кольце, однако не объясняет особые свойства бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций. Поэтому вопрос о строении бензола привлекал внимание исследователей на протяжении десятков лет.

Строение бензола. Особенности строения бензола и его свойства удалось полностью объяснить только после развития современной квантовомеханической теории химических связей. Согласно современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2-гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует три σ-связи, лежащие в одной плоскости, с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода. Валентные углы между этими тремя σ-связями равны 120°. Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (σ-*скелет* молекулы бензола).

Каждый атом углерода имеет одну негибридную *p*-орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ-скелету и параллельно друг другу (рис. 23.1, *а*). Все шесть *p*-электронов взаимодействуют между собой, образуя *π-связи*; при этом *p*-электроны не локализуются в пары, как при образовании обычных двойных связей, а образуют *единое* π-электронное облако (π-электронную систему). Таким образом, в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение. Наибольшая π-электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью σ-скелета (рис. 23.1, *б*).



а *б*

Рис. 23.1. Электронное строение молекулы бензола: *а* — негибридные *p*-орбитали атомов углерода; *б* — π-электронная система

В результате все связи между атомами углерода в бензоле «выравнены» и имеют длину 0,139 нм (рис. 23.2). Эта величина промежуточная между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нм). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (рис. 23.2).

Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Это так называемая ***энергия сопряжения*** — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы разрушить *ароматическую систему бензола* (сравните — в бутадиене энергия сопряжения всего 12 кДж/моль).

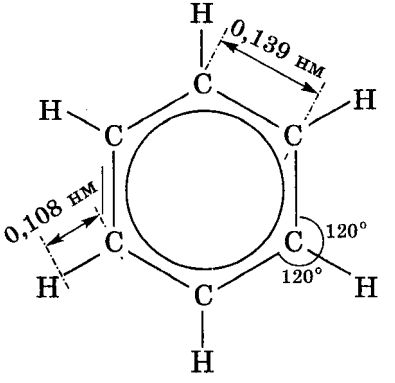
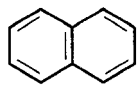


Рис. 23.2. Геометрия молекулы бензола

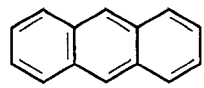
Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения — это приводит к нарушению сопряжения; такие реакции возможны только в жестких условиях.

Совокупность свойств бензола принято называть ***ароматичностью***. В общем виде понятие ароматичности было сформулировано немецким физиком Э. Хюккелем и называется теперь *правилом Хюккеля.*

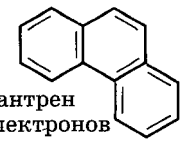
Согласно этому правилу, ароматические молекулы имеют плоский циклический σ-скелет и число обобщенных π-электронов $(4n + 2)$, где $n = 1, 2, 3, ...$, т. е. обобщенных ароматических π-электронов может быть 6, 10, 14 и т. д. Примерами служат выделяемые из каменноугольной смолы конденсированные полиядерные ароматические углеводороды *нафталин*, *антрацен*, *фенантрен*; в них бензольные кольца соединены друг с другом линейно (как в антрацене) или нелинейно (как в фенантрене).



нафталин
10 π-электронов

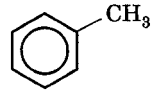


антрацен
14 π-электронов

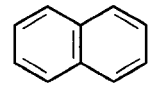


фенантрен
14 π-электронов

Номенклатура и изомерия. Арены можно разделить на два условных ряда: производные бензола (например, толуол) и *конденсированные* арены (простейший из них — нафталин).



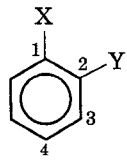
толуол



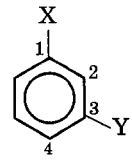
нафталин

Мы рассмотрим только гомологический ряд бензола с общей формулой C_nH_{2n-6}.

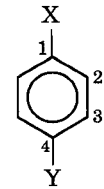
Структурная изомерия в ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в кольце. Если в бензольном кольце только один заместитель, такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы углерода в бензольном кольце равноценны. Если в кольце два заместителя, они могут находиться в трех разных положениях относительно друг друга. Положение заместителей указывают цифрами или обозначают словами: *орто* (*о*-), *мета* (*м*-), *пара* (*п*-).



орто-изомер
(1,2-)

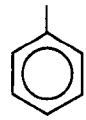


мета-изомер
(1,3-)



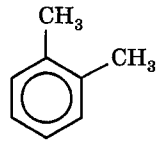
пара-изомер
(1,4-)

При отщеплении атома водорода от молекул ароматических углеводородов образуются ароматические радикалы общей формулы C_nH_{2n-7} (их называют *арильными* радикалами); простейший из них — фенил:



фенил

Название ароматических углеводородов происходит от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения, например:



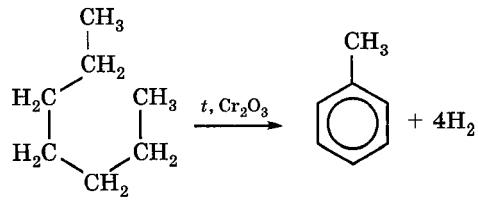
1, 2-диметилбензол

Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней нерастворимы, хорошо растворяются в органических растворителях и сами служат хорошими растворителями для многих органических веществ. *Бензол* имеет характерный, достаточно приятный запах, но *очень токсичен*.

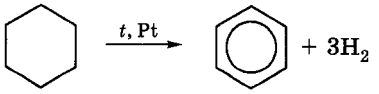
> Вдыхание паров бензола вызывает головокружение и головную боль. При высоких концентрациях бензола в воздухе возможна потеря сознания. Его пары раздражают глаза и слизистые оболочки. Жидкий бензол проникает в организм через кожу, и это может привести к отравлению. Особенно опасно употребление бензола внутрь. Поэтому работа с бензолом (и его гомологами) требует особой осторожности.

§ 23.2. Получение и химические свойства аренов

Способы получения. 1. *Получение из алифатических углеводородов.* Для получения бензола и его гомологов в промышленности используют *ароматизацию* предельных углеводородов, входящих в состав нефти. При пропускании алканов с неразветвленной цепью, состоящей не менее чем из шести атомов углерода, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит дегидрирование с одновременным замыканием цикла (*дегидроциклизация*). При этом из гексана получают бензол, а из гептана — толуол.



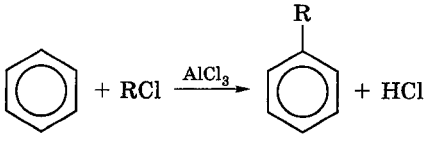
2. *Дегидрирование циклоалканов* также приводит к ароматическим углеводородам; для этого пары циклогексана и его гомологов пропускают над нагретой платиной.



3. Бензол можно получить при *тримеризации ацетилена*, для чего ацетилен пропускают над активированным углем при 600 °С.

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{C,\,t} C_6H_6$$

4. Гомологи бензола получают из бензола при его взаимодействии с алкилгалогенидами в присутствии галогенидов алюминия (*реакция алкилирования, или реакция Фриделя–Крафтса*).



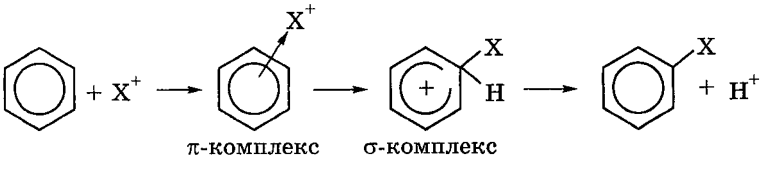
5. При *сплавлении* солей ароматических кислот со щелочью выделяются арены в газообразном виде.

$$C_6H_5COONa + NaOH \longrightarrow C_6H_6\uparrow + Na_2CO_3$$

Химические свойства. Ароматическое ядро, обладающее подвижной системой π-электронов, — удобный объект для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение π-электронного облака с двух сторон плоского σ-скелета молекулы (см. рис. 23.1, *б*).

Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution, electrophilic).

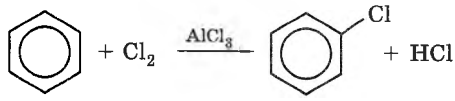
Механизм S_E можно представить следующим образом:



На первой стадии электрофильная частица X^+ притягивается к π-электронному облаку и образует с ним π-комплекс. Затем два из шести π-электронов кольца образуют σ-связь между X^+ и одним из атомов углерода. При этом ароматичность системы нарушается, так как в кольце остается только четыре π-электрона, распределенные между пятью атомами углерода (σ-комплекс). Для сохранения ароматичности σ-комплекс выбрасывает протон, а два электрона связи С–Н переходят в π-электронную систему.

По механизму электрофильного замещения протекают следующие реакции ароматических углеводородов.

1. *Галогенирование.* Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$.



По этой реакции из толуола получают смесь *орто-* и *пара*-изомеров (см. ниже). Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы.

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow Cl^+[AlCl_4]^-$$

2. *Нитрование.* Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии *нитрующей смеси* (смеси концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко.

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

3. *Сульфирование.* Реакция легко проходит с «дымящей» серной кислотой (олеумом).

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$$

4. *Алкилирование по Фриделю–Крафтсу* — см. выше способы получения гомологов бензола.

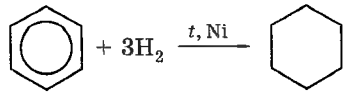
5. *Алкилирование алкенами.* Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора $AlCl_3$. Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции.

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2$$

Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму *электрофильного замещения* S_E.

Наряду с реакциями замещения ароматические углеводороды могут вступать в *реакции присоединения*, однако эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии и протекают только в жестких условиях.

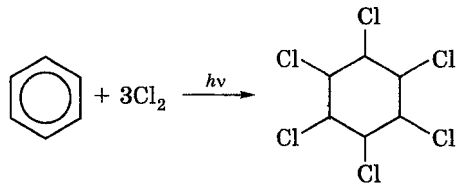
6. *Гидрирование* бензола идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан.



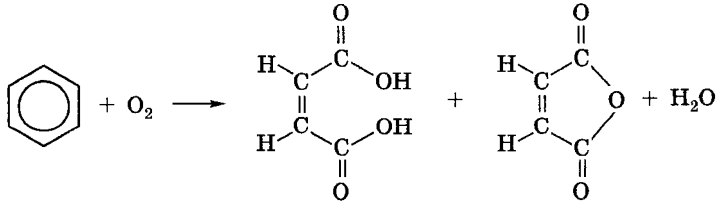
Гомологи бензола при гидрировании дают производные циклогексана.

$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}CH_3$$

7. *Радикальное галогенирование* бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол *присоединяет* три молекулы хлора и образует *твердый продукт* гексахлорциклогексан (гексахлоран) $C_6H_6Cl_6$ (атомы водорода в структурных формулах не указаны).

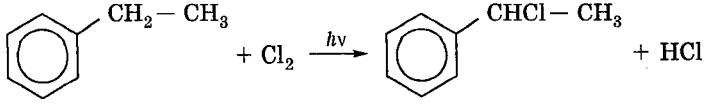


8. *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы — реакция требует жестких условий. Например, окисление бензола кислородом воздуха происходит только при сильном нагревании (400 °С) его паров на воздухе в присутствии катализатора V_2O_5; продукты — смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида.

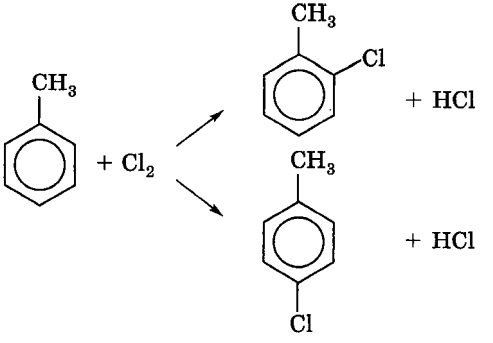


Гомологи бензола. *Химические свойства гомологов бензола отличны от свойств бензола,* что обусловлено взаимным влиянием алкильного радикала и бензольного кольца.

Реакции в боковой цепи. По химическим свойствам алкильные заместители в бензольном кольце подобны алканам. Атомы водорода в них замещаются на галоген по радикальному механизму (S_R). Поэтому *в отсутствие катализатора при нагревании или УФ-облучении идет радикальная реакция замещения в боковой цепи.* Однако влияние бензольного кольца на алкильные заместители приводит к тому, что в первую очередь замещается водород у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (α-*атома* углерода).

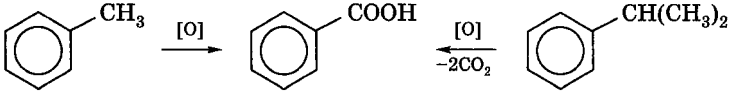


Замещение в бензольном кольце по механизму S_E возможно *только в присутствии катализатора* ($AlCl_3$ или $FeCl_3$). Замещение в кольце происходит в *орто-* и *пара*-положения к алкильному радикалу.

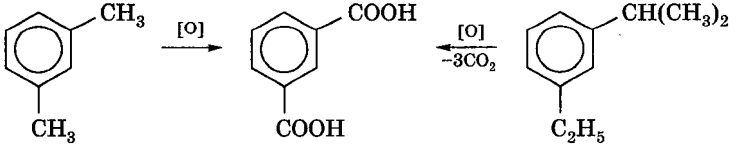


При действии перманганата калия и других сильных окислителей на гомологи бензола боковые цепи окисляются. Какой бы сложной ни была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α-атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают *бензойную кислоту*.



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосно́вные кислоты.



§ 23.3. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце

Важнейший фактор, определяющий химические свойства вещества, — распределение электронной плотности в молекуле. «Картина» распределения электронной плотности зависит от взаимного влияния атомов.

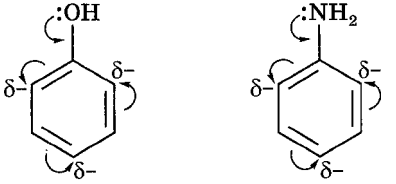
В молеку́лах, в которых реализуются только σ-связи, взаимное влияние атомов осуществляется через индуктивный эффект (§ 19.5). В молекуле с сопряженной системой связей проявляется *мезомерный эффект*.

! Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе π-связей, называют мезомерным (*M*) эффектом.

В молекуле бензола в результате сопряжения π-электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода. Если в бензол ввести заместитель, равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в бензольном кольце. При введении второго заместителя в бензольное кольцо его место определяется природой уже имеющегося заместителя.

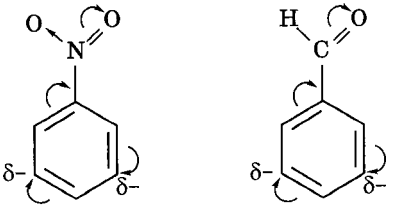
В зависимости от проявляемого эффекта (мезомерного или индуктивного) заместители делят на две группы: *электронодонорные* и *электроноакцепторные*.

Электронодонорные заместители оказывают $+M$-и/или $+I$-эффект и повышают электронную плотность в сопряженной системе связей. К ним относятся гидроксильная группа $-OH$ и аминогруппа $-NH_2$. Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π-электронной системой связей бензольного кольца, увеличивая тем самым размер сопряженной системы. В результате электронная плотность увеличивается в *орто-* и *пара*-положениях.



Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют $+I$-эффект, благодаря чему происходит аналогичное перераспределение π-электронной плотности.

Электроноакцепторные заместители проявляют $-M$- и/или $-I$-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе. Нитрогруппа $-NO_2$, сульфогруппа $-SO_3H$, альдегидная $-CHO$ и карбоксильная $-COOH$ группы проявляют $-M$-эффект. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается к этим группам. Таким образом, общая электронная плотность в бензольном кольце уменьшается, при этом она становится наибольшей в *мета*-положениях.



Полностью галогенированные алкильные радикалы (например, $-CCl_3$) проявляют $-I$-эффект, что вызывает понижение электронной плотности в бензольном кольце.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце *называют правилами ориентации.*

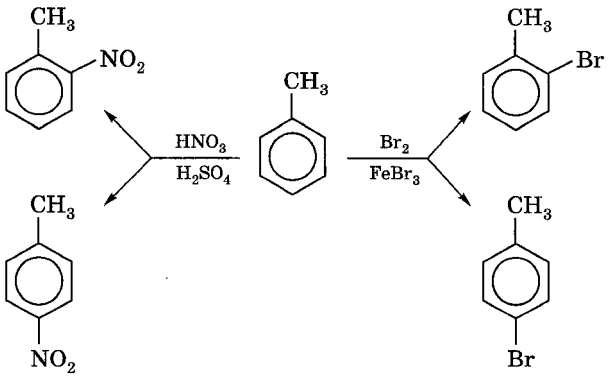
Заместители, оказывающие $+I$-эффект или $+M$-эффект, способствуют электрофильному замещению в *орто-* и *пара*-положения бензольного кольца и называются *заместителями* (*ориентантами*) *первого рода*:

$-CH_3$	$-OH$	$-NH_2$	$-Cl$ ($-F$, $-Br$, $-I$)
$+I$	$+M, -I$	$+M, -I$	$+M, -I$

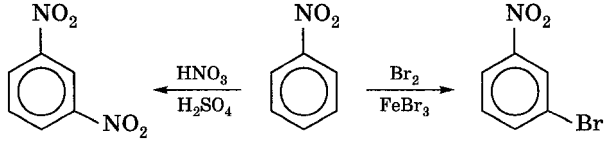
Заместители, обладающие $-I$-эффектом или $-M$-эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями* (*ориентантами*) *второго рода*:

$-SO_3H$	$-CCl_3$	$-NO_2$	$-COOH$	$-CH{=}O$
$-M$	$-I$	$-M, -I$	$-M$	$-M$

Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромируется в *пара-* и *орто*-положения.



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромируется преимущественно в *мета*-положение.



Наряду с ориентирующим действием заместители оказывают влияние на реакционную способность бензольного кольца: ориентанты *первого* рода (кроме галогенов) *облегчают* вступление второго заместителя; ориентанты *второго* рода (и галогены) это *затрудняют*.

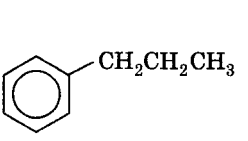
Применение. Ароматические углеводороды — сырье для промышленного синтеза ценных веществ. Из бензола получают фенол, анилин, стирол, из которых, в свою очередь, получают фенолоформальдегидные смолы, красители, полистирол и многие другие важные продукты.

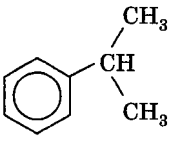
Задачи с решениями

Задача 138. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_9H_{12}.

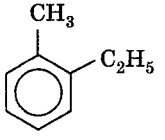
Решение. Из девяти атомов углерода шесть образуют бензольное кольцо, три входят в состав заместителей. Существуют три варианта распределения этих трех атомов углерода как заместителей в бензольном кольце.

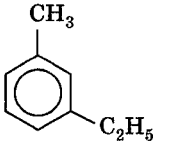
1) Один заместитель $-C_3H_7$ (два изомера):

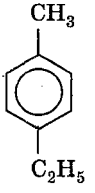




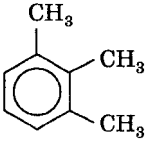
2) Два заместителя: $-CH_3$ и $-C_2H_5$ (три изомера — *орто*-, *мета*- и *пара*-):

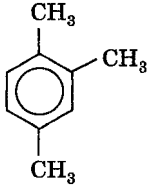


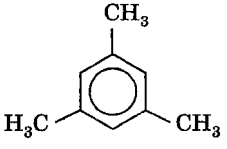




3) Три заместителя $-CH_3$ (три изомера — 1,2,3; 1,2,4 и 1,3,5):



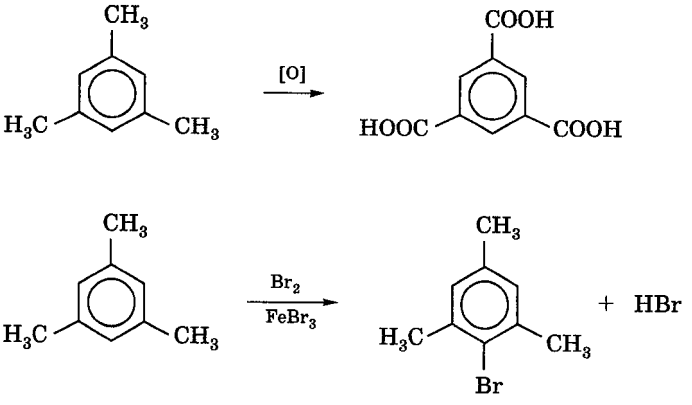




Ответ. Восемь изомеров.

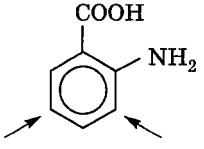
Задача 139. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12}, если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ — только одно монобромпроизводное.

Решение. Так как углеводород C_9H_{12} при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, он должен содержать три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично; это 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:

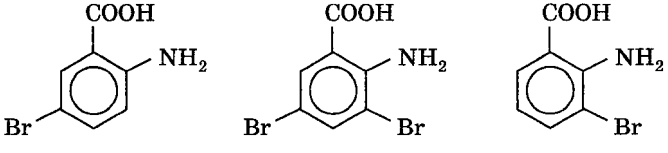


Задача 140. При действии бромной воды на антраниловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы полученных веществ.

Решение. Аминогруппа NH_2 — ориентант 1-го рода (*орто*, *пара*-ориентант), карбоксильная группа COOH — ориентант 2-го рода (*мета*-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:



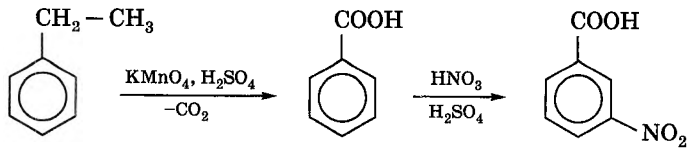
При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное.



Задача 141. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

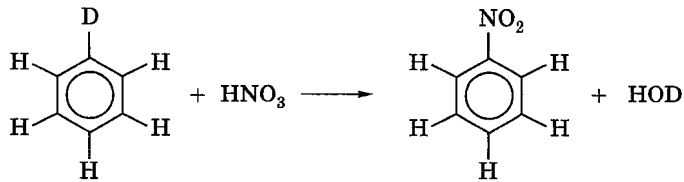
Решение. Карбоксильная группа COOH — *мета*-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты.

Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений:

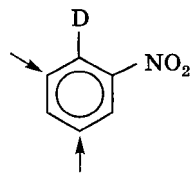


Задача 142. Выход нитробензола при нитровании монодейтеробензола равен $a\%$. Как изменится выход продукта замещения дейтерия на нитрогруппу, если в *орто*-положение к дейтерию ввести нитрогруппу? Напишите уравнения реакций.

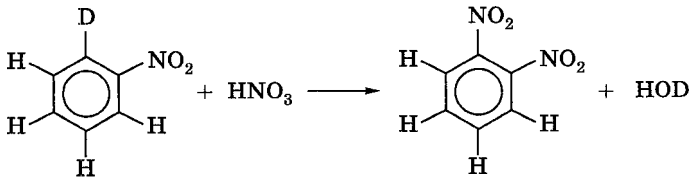
Решение. При нитровании монодейтеробензола C_6H_5D любой из пяти атомов водорода или атом дейтерия с почти равной вероятностью может замещаться на нитрогруппу; $a \approx 100/6 = 17\%$. Напишем уравнение реакции для случая, когда происходит замещение дейтерия:



Если в *орто*-положение к дейтерию ввести нитрогруппу, которая является *мета*-ориентантом, нитрование пойдет преимущественно в следующие положения (указаны стрелочками):

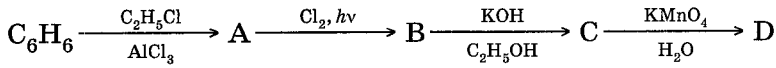


Согласно уравнению реакции



выход продукта замещения дейтерия на нитрогруппу уменьшится, поскольку *орто*-положение к нитрогруппе, где находится дейтерий, для нитрования неблагоприятно.

Задача 143. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



Решение. При действии хлорэтана на бензол образуется этилбензол — вещество **A** (реакция Фриделя–Крафтса).

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\textbf{A}}{C_6H_5{-}C_2H_5} + HCl$$

При хлорировании этилбензола на свету происходит замещение водорода на хлор у ближайшего к бензольному кольцу атома углерода в боковой цепи.

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\textbf{B}}{C_6H_5{-}CHCl{-}CH_3} + HCl$$

При действии на вещество **B** спиртового раствора KOH происходит отщепление хлороводорода с образованием стирола (вещество **C**).

$$C_6H_5{-}CHCl{-}CH_3 + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\textbf{C}}{C_6H_5{-}CH{=}CH_2} + KCl + H_2O$$

При взаимодействии стирола с водным раствором перманганата калия окисляется двойная связь и образуется двухатомный спирт (вещество **D**):

$$3C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\textbf{D}}{3C_6H_5{-}CHOH{-}CH_2OH} + 2MnO_2 + 2KOH$$

Задача 144. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосно́вной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$

$\nu(C_6H_5COOH) = 8{,}54/122 = 0{,}07$ моль $= \nu(C_6H_5CH_3)$

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2:

$$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_6H_5COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$\nu(CO_2) = \nu(C_6H_5COOH) = 0{,}07$ моль. При сгорании смеси углеводородов образуется $0{,}07 \cdot 19 = 1{,}33$ моль CO_2. Из этого количества CO_2 при сгорании толуола по уравнению

$$C_6H_5CH_3 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

образуется $0{,}07 \cdot 7 = 0{,}49$ моль CO_2. Остальное количество CO_2, $1{,}33 - 0{,}49 = 0{,}84$ моль, образуется при сгорании бензола:

$$C_6H_6 + 7{,}5O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

$\nu(C_6H_6) = 0{,}84/6 = 0{,}14$ моль. Массы веществ в смеси:

$$m(C_6H_6) = 0{,}14 \cdot 78 = 10{,}92 \text{ г}$$

$$m(C_6H_5CH_3) = 0{,}07 \cdot 92 = 6{,}48 \text{ г}$$

Ответ. 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

Задачи для самостоятельного решения

940. Напишите схему получения бензола из циклического насыщенного углеводорода.

941. Объясните, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

942. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.

943. Напишите уравнение реакции дегидрирования метилциклогексана.

944. Приведите примеры изомерных гомологов бензола, различающихся положением заместителей.

945. Напишите уравнения реакций, необходимых для превращений: гексан → бензол → циклогексан.

946. Напишите уравнения реакций, необходимых для превращений: ацетилен → бензол → гексахлорбензол.

947. Чем отличаются по химическим свойствам гомологи бензола от самого бензола? Напишите уравнения реакций.

948. Легкокипящая, нерастворимая в воде бесцветная жидкость А со своеобразным запахом в зависимости от условий реагирует с хлором с образованием различных соединений. При освещении образуется только соединение В, в присутствии катализатора — два вещества: жидкость С и газ, при пропускании которого через водный раствор нитрата серебра образует белый осадок. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

949. Некоторое органическое вещество обесцвечивает раствор перманганата калия, вступает в реакцию с хлором, но не реагирует с хлороводородом. Что это за вещество?

950. Напишите формулу соединения, которое может вступать как в реакции S_E, так и в реакции S_N. Приведите по одному примеру каждой реакции.

951. Напишите структурную формулу конденсированного ароматического соединения, молекула которого содержит 10 атомов С

и один атом N. Сколько π-электронов включает ароматическая система в данном соединении?

952. Углеводород А, подвергаясь одновременному дегидрированию и циклизации, превращается в соединение В, которое способно при действии смеси концентрированных серной и азотной кислот образовать соединение С — взрывчатое вещество. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

953. Ароматический углеводород состава C_8H_{10} при окислении раствором перманганата калия при нагревании с последующим подкислением реакционной смеси превратился в соединение состава $C_7H_6O_2$. Определите строение исходного углеводорода и продукта реакции.

954. Имеется смесь бензола и стирола (винилбензола). Как из этой смеси выделить бензол?

955. Напишите не менее трех уравнений реакций, в результате которых может быть получен толуол. Укажите необходимые условия протекания реакций.

956. Напишите уравнения реакций толуола с перманганатом калия:
а) в водной среде при нагревании;
б) в кислой среде.

957. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на салициловый альдегид (2-гидроксибензальдегид) получена смесь моно- и динитропроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных веществ.

958. Предложите схему получения 4-нитробензойной кислоты из изопропилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

959. В трех запаянных ампулах находятся жидкости: бензол, гептан, стирол (винилбензол). Опишите, как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится. Приведите уравнения реакций.

960. Углеводород А, который можно получить из гептана в присутствии платинового катализатора, реагирует с азотной кислотой с образованием вещества состава $C_7H_5N_3O_6$. При кипячении с кислым раствором перманганата калия вещество А превращается в соединение состава $C_7H_6O_2$. Установите строение А и напишите уравнения упомянутых реакций.

961. Какое строение может иметь вещество состава C_7H_7Cl, если при его окислении образуются: а) бензойная кислота, б) *о*-хлорбензойная кислота?

962. При пропускании паров вещества А над нагретым платиновым катализатором образуется жидкость В со своеобразным запахом и газ, объем паров которого в 4 раза превышает объем паров вещества А. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот из В образуется С — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Плотность паров вещества

С в 4 раза больше плотности метиламина. Определите вещества A, B и C. Напишите уравнения реакций.

963. Напишите структурные формулы всех соединений, в состав которых входят только бензольное кольцо, одна нитрогруппа и два метильных радикала.

964. Назовите вещества, образующиеся при каталитической дегидроциклизации (ароматизации) следующих углеводородов.

а) Гептан.

б) 2-Метилгексан.

в) Октан.

г) 4-Метилгептан.

д) 2,5-Диметилгексан.

е) 2-Метил-5-этилгептан.

965. Какие вещества получатся при алкилировании бензола следующими агентами?

а) Пропен.

б) Изобутен.

в) Бутен-2.

Объясните, почему кислоты катализируют эти реакции.

966. Как, используя только неорганические вещества, можно получить следующие продукты?

а) Этилбензол.

б) Стирол.

в) 1-Хлор-2-нитробензол.

г) 1-Хлор-3-нитробензол.

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

967. Углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором нитрата серебра дает осадок. Напишите структурную формулу углеводорода и уравнения реакций.

968. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) 1,2-диметилбензол + H_2;

2) $C_6H_5CH_3$ + HBr;

3) 2-хлортолуол + HCl;

4) $C_6H_5COOK + K_2CO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$;

5) $KOOC–C_6H_4–COOK + MnO_2 + KOH + H_2O$.

Напишите полные уравнения реакций.

969. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_3PO_4]{\text{пропен}} A \xrightarrow[t]{Br_2,\ h\nu} B \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} C \xrightarrow[t]{H_2,\ Ni} A \xrightarrow[Fe]{Br_2} D \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} E$$

Назовите неизвестные вещества A–E и напишите их структурные формулы.

970. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_3PO_4]{\text{этилен}} A \xrightarrow[t]{Br_2,\ h\nu} B \xrightarrow[H_2O]{KOH} C \xrightarrow[t]{H_2SO_4} D \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} E \xrightarrow[Fe]{Br_2} F$$

Назовите неизвестные вещества A – F и напишите их структурные формулы.

971. Предложите схему получения анестезина (этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты) из бензола. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

972. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10%-го раствора брома в CCl_4. Определите массовые доли углеводородов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н. у.) бутадиена-1,3.

973. Плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, до пропускания через контактный аппарат для синтеза циклогексана была равна 0,2, а после пропускания стала 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в реакционной смеси и степень превращения (в %) бензола в циклогексан.

974. При сгорании ароматического кислородсодержащего соединения А образовалась смесь оксида углерода(IV) и паров воды, плотность этой смеси равна 1,000 г/л при давлении 101,3 кПа и температуре 150 °С. Вещество А реагирует с раствором гидрокарбоната натрия и окисляется подкисленным раствором перманганата калия при нагревании с выделением оксида углерода(IV). При обработке А нитрующей смесью образуется только одно мононитропроизводное. Установите возможную структурную формулу вещества А и напишите уравнения реакций.

975. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола и выделилось 11,2 л водорода (н. у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

976. Смесь бензола, циклогексена и циклогексана при обработке бромной водой присоединяет 16 г брома; при каталитическом дегидрировании исходной смеси образуется 39 г бензола и водород, объем которого в 2 раза меньше объема водорода, необходимого для полного гидрирования исходной смеси углеводородов. Определите состав исходной смеси (в мольных %).

977. При действии на непредельный углеводород избытка раствора хлора в четыреххлористом углероде образовалось 3,78 г дихлорида. При действии на такое же количество углеводорода избытка бромной воды образовалось 5,56 г дибромида. Определите молекулярную формулу углеводорода и напишите

структурные формулы четырех его изомеров, отвечающих условию задачи.

978. При действии на ненасыщенный углеводород избытка раствора хлора в тетрахлорметане в темноте образуется 3,5 г дихлорида, а при действии на то же количество исходного углеводорода избытка раствора брома в дихлорметане — 5,28 г дибромида. Установите структуру углеводорода.

979. Смесь бензола и толуола общей массой 23,0 г обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса осадка составила 13,05 г. Определите массу органического слоя.

980. Смесь бензола и его ближайшего гомолога обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса органического слоя уменьшилась на 18,4 г по сравнению с массой исходной смеси. Определите массу осадка.

981. При окислении 13,25 г *о*-ксилола горячим нейтральным раствором перманганата калия выделилось 34,8 г осадка. Какая часть *о*-ксилола подверглась окислению?

982. Конденсированные ароматические углеводороды содержат несколько бензольных колец, имеющих общие связи углерод–углерод. Изобразите структурные формулы всех возможных конденсированных углеводородов, составленных из четырех бензольных колец. Укажите те из них, которые являются изомерами. В каждой из структур определите число π-электронов и укажите, подчиняются ли эти структуры правилу Хюккеля, согласно которому ароматическое соединение содержит $4n + 2$ π-электронов, объединенных в сопряженную систему.

Глава 24

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу –ОН, называют **спиртами.**

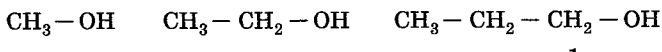
В зависимости от природы углеводородного радикала спирты подразделяют на алифатические, циклические и ароматические, причем у последних гидроксильная группа не связана с атомом углерода бензольного кольца. Соединения, у которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом, называют **фенолами.**

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты могут быть одно-, двух- и трехатомными. Двухатомные спирты с гидроксильными группами у соседних атомов углерода называют **гликолями.** Спирты, содержащие несколько групп –ОН, объединяют общим названием **многоатомные спирты.**

§ 24.1. Одноатомные спирты

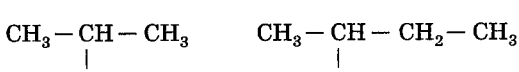
Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$. В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты *первичные* (RCH_2–OH), *вторичные* (R_2CH–OH) и *третичные* (R_3C–OH), например:

Первичные спирты



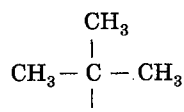
метанол этанол пропанол-1

Вторичные спирты



пропанол-2 бутанол-2

Третичный спирт



2-метилпропанол-2

Изомерия. У одноатомных спиртов изомерия связана со строением углеродного скелета (например, бутанол-2 и 2-метилпропанол-2) и с положением группы ОН (пропанол-1 и пропанол-2).

Номенклатура. Названия спиртов образуют, добавляя суффикс **-ол** к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того конца этой главной цепи, ближе к которому расположена гидроксильная группа. В широко распространеной радикально-функциональной номенклатуре название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт», например: C_2H_5OH — этиловый спирт.

Физические свойства. Низшие спирты (до C_{15}) — жидкости, высшие — твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол-2 смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов в воде снижается. По сравнению с соответствующими углеводородами спирты имеют более высокие температуры плавления и кипения, что объясняется ассоциацией молекул спиртов в жидком состоянии из-за образования водородных связей (см. § 3.7).

Получение. 1. Общий способ получения спиртов, имеющий промышленное значение, — *гидратация алкенов*. При пропускании алкена с парáми воды над катализатором (фосфорная кислота на твердом носителе) происходит присоединение молекулы воды по двойной связи.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Из этилена образуется этиловый спирт, из пропена — изопропиловый. *Присоединение воды по двойной связи идет по правилу Марковникова*, поэтому из первичных спиртов можно получить по данной реакции только этиловый спирт.

2. Другой общий способ получения спиртов — *гидролиз алкилгалогенидов* под действием *водных растворов щелочей.*

$$R{-}Br + NaOH \longrightarrow R{-}OH + NaBr$$

По этой реакции можно получать первичные, вторичные и третичные спирты.

3. *Восстановление карбонильных соединений.* При восстановлении *альдегидов* образуются *первичные* спирты, при восстановлении *кетонов — вторичные.*

$$R{-}CH{=}O + H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}OH \qquad (24.1)$$

$$R{-}C(O){-}R' + H_2 \longrightarrow R{-}CH(OH){-}R' \qquad (24.2)$$

Реакцию проводят, пропуская смесь паров альдегида или кетона и водорода над никелевым катализатором.

4. *Действие реактивов Гриньяра на карбонильные соединения* (см. § 25.2).

5. Этанол получают *спиртовым брожением глюкозы.*

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Химические свойства. Химические свойства спиртов определяются присутствием в их молекулах гидроксильной группы –ОН. Полярные связи С–О и О–Н способны к разрыву. Функциональная группа –ОН может участвовать главным образом в реакциях двух типов.

1. *Реакции с разрывом связи О–Н*:

а) взаимодействие спиртов со щелочными и щелочноземельными металлами с образованием алкоголятов;

б) реакции спиртов с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров;

в) окисление спиртов дихроматом или перманганатом калия до карбонильных соединений (альдегидов и кетонов).

Скорость реакций, при которых разрывается связь О–Н, уменьшается в ряду:

первичные спирты > вторичные спирты > третичные спирты.

2. *Реакции с разрывом связи С–О*:

а) каталитическая дегидратация спиртов с образованием алкенов (внутримолекулярная дегидратация) или простых эфиров (межмолекулярная дегидратация);

б) замещение группы -ОН галогеном, например при действии галогеноводородов, с образованием алкилгалогенидов.

Скорость реакций, при которых разрывается связь С–О, уменьшается в ряду:

третичные спирты > вторичные спирты > первичные спирты.

Спирты — *амфотерные* соединения.

Реакции с разрывом связи О–Н.

1) *Кислотные свойства* спиртов выражены *слабо.* Низшие спирты бурно реагируют с щелочными металлами

$$2C_2H_5{-}OH + 2K \longrightarrow 2C_2H_5{-}OK + H_2\uparrow \qquad (24.3)$$

но не реагируют со щелочами. С увеличением числа атомов углерода в спирте скорость этой реакции замедляется.

В присутствии следов влаги соли спиртов (*алкоголяты*) гидролизуются до исходных спиртов.

$$C_2H_5OK + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + KOH$$

Это доказывает, что *спирты — более слабые кислоты, чем вода.*

2) При действии на спирты неорганических и органических кислот образуются сложные эфиры. *Образование сложных эфиров* про-

текает по механизму нуклеофильного присоединения–отщепления (подробно см. § 27.1).

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \overset{H^+}{\rightleftarrows} \underset{\text{этилацетат}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O$$

$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightleftarrows \underset{\text{этилнитрат}}{C_2H_5ONO_2} + H_2O$$

Отличительной особенностью первой из этих реакций является то, что *атом водорода отщепляется от спирта*, а *группа ОН — от кислоты*. Это установлено экспериментально методом «меченых атомов» (см. § 2.4 и реакцию (2.11)).

3) Спирты окисляются дихроматом или перманганатом калия до карбонильных соединений. *Первичные спирты окисляются в альдегиды*, которые, в свою очередь, могут окисляться в карбоновые кислоты.

$$R\text{–}CH_2\text{–}OH \xrightarrow{[O]} R\text{–}CH{=}O \xrightarrow{[O]} R\text{–}COOH$$

Вторичные спирты окисляются в *кетоны*.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - CH_3$$

Третичные спирты могут окисляться только с разрывом связей С–С.

Реакции с разрывом связи С–О.

1) Реакции дегидратации протекают при нагревании спиртов с водоотнимающими веществами. При сильном нагревании происходит *внутримолекулярная дегидратация* с образованием алкена.

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t > 150\ ^\circ C} CH_3\text{–}CH{=}CH_2 + H_2O$$

При более слабом нагревании происходит *межмолекулярная дегидратация* с образованием простого эфира.

$$2CH_3\text{–}CH_2\text{–}OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t < 150\ ^\circ C} C_2H_5\text{–}O\text{–}C_2H_5 + H_2O$$

2) Спирты обратимо реагируют с галогеноводородными кислотами по механизму нуклеофильного замещения S_N.

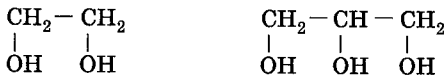
$$ROH + HCl \rightleftarrows RCl + H_2O$$

Третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные — медленно.

Применение. Спирты используют главным образом в промышленности органического синтеза. Этанол — важное сырье в пищевой промышленности.

§ 24.2. Многоатомные спирты

Самые важные многоатомные спирты — *этиленгликоль* и *глицерин*:



этиленгликоль глицерин

Это вязкие жидкости, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в органических растворителях.

Получение. 1) Гидролиз алкилгалогенидов (аналогично одноатомным спиртам).

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + 2NaOH \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2NaCl$$

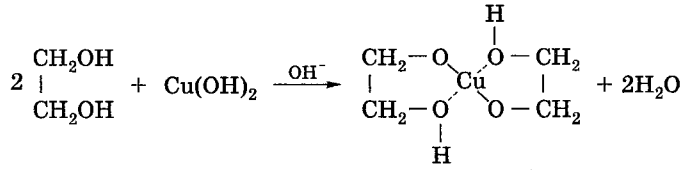
2) Этиленгликоль образуется при окислении этилена водным раствором перманганата калия.

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OH$$

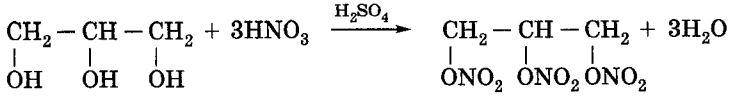
3) Глицерин образуется при гидролизе жиров (см. гл. 27).

Химические свойства. Для двух- и трехатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В реакциях могут участвовать одна или две гидроксильные группы. Взаимное влияние гидроксильных групп проявляется в том, что *многоатомные спирты — более сильные кислоты, чем одноатомные спирты*. Поэтому многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, реагируют со щелочами, образуя соли. По аналогии с алкоголятами соли двухатомных спиртов называют *гликолятами*, а трехатомных — *глицератами*.

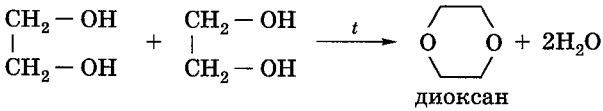
Качественная реакция на многоатомные спирты, содержащие группы OH при соседних атомах углерода, — *ярко-синее* окрашивание при действии свежеосажденного гидроксида меди(II). Цвет раствора обусловлен образованием комплексного гликолята меди.



Для многоатомных спиртов характерно образование сложных эфиров. В частности, в присутствии серной кислоты глицерин реагирует с азотной кислотой с образованием тринитрата глицерина, известного также под названием *нитроглицерин* (химически неправильное название, поскольку в нитросоединениях группа $-NO_2$ непосредственно связана с атомом углерода):



Применение. Из *этиленгликоля* в промышленности получают полимеры. Он входит в состав антифризов (незамерзающие при низких температурах жидкости для технических нужд); большие количества этиленгликоля идут на синтез диоксана — важного (но токсичного!) растворителя. Диоксан получают межмолекулярной дегидратацией этиленгликоля:



диоксан

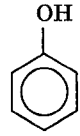
Глицерин находит широкое применение в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности, производстве взрывчатых веществ. Чистый нитроглицерин взрывается даже при слабом ударе; он служит сырьем для получения бездымных порохов и динамита — взрывчатого вещества, которое, в отличие от нитроглицерина, можно безопасно бросать. *Динамит* был изобретен А. Нобелем, имя которого носит известная всему миру премия за выдающиеся научные достижения в области физики, химии, медицины и экономики. Нитроглицерин токсичен, но в малых дозах применяется как лекарство.

§ 24.3. Фенолы

Фенолы — производные ароматических углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно соединенных с бензольным кольцом.

Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры, согласно правилам ИЮПАК, сохранено тривиальное название «фенол». Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она — старшая функция), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера.

Простейший представитель этого класса — *фенол* C_6H_5OH.



фенол

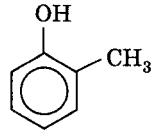
Строение фенола. Одна из двух неподеленных электронных пар атома кислорода взаимодействует с π-электронной системой бензольного кольца (+*M*-эффект группы OH), что вызывает два эффекта:

1) увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, причем максимумы электронной плотности находятся в *орто*- и *пара*-положениях к группе OH;

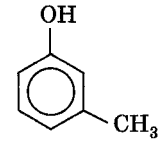
2) электронная плотность на атоме кислорода, напротив, уменьшается, что приводит к ослаблению связи O–H.

Первый эффект проявляется в высокой активности фенола в реакциях электрофильного замещения, а второй — в повышенной кислотности фенола по сравнению с предельными спиртами.

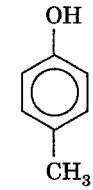
Монозамещенные *производные фенола* могут существовать в виде трех структурных изомеров, например в случае метилфенола (крезола) — это *орто-*, *мета-* и *пара*-крезолы.



о-крезол



м-крезол



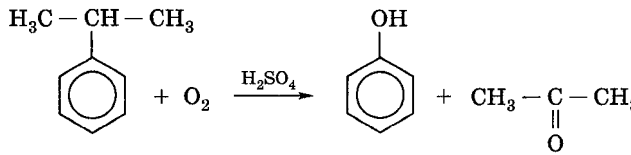
п-крезол

Физические свойства. Большинство фенолов при комнатной температуре — кристаллические вещества (*мета*-крезол — жидкость). Они обладают характерным запахом, довольно плохо растворимы в холодной воде, но хорошо — в горячей и особенно в водных растворах щелочей (см. ниже). Фенолы образуют прочные водородные связи и имеют довольно высокие температуры кипения и плавления. Так, собственно фенол представляет собой бесцветные кристаллы с $t_{пл} = 41$ °C и $t_{кип} = 182$ °C, со временем кристаллы фенола краснеют и темнеют (см. реакцию (24.6)).

Способы получения. 1. *Получение из галогенбензолов.* При нагревании хлорбензола и гидроксида натрия под давлением получают фенолят натрия, при дальнейшей обработке которого кислотой образуется фенол.

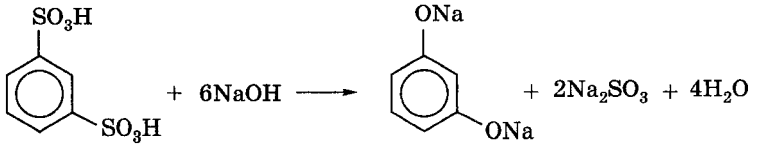
$$C_6H_5\text{–}Cl + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5\text{–}ONa + NaCl + H_2O$$

2. При *каталитическом окислении изопропилбензола* (*кумола*) кислородом воздуха образуются фенол и ацетон. Это основной промышленный способ получения фенола.



(24.4)

3. *Получение из ароматических сульфокислот.* Реакцию проводят при сплавлении сульфокислот со щелочами. Первоначально образующиеся фенолаты обрабатывают сильными кислотами для получения свободных фенолов. Метод обычно применяют для получения *многоатомных фенолов*.



Химические свойства. В фенолах *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую π-систему. Вследствие такого взаимодействия электронная плотность у атома кислорода уменьшается, а в бензольном кольце повышается. Полярность связи O–H увеличивается, водород OH-группы становится более реакционноспособным и легко замещается на металл даже при действии щелочей (в отличие от предельных одноатомных спиртов).

1. *Кислотность* фенола существенно выше, чем у предельных спиртов; фенол реагирует как со щелочными металлами, так и с их гидроксидами (отсюда старинное название «карболовая кислота»).

$$C_6H_5OH + Na \longrightarrow C_6H_5ONa + 1/2H_2$$

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Фенол, однако, — очень слабая кислота. При пропускании через раствор фенолятов углекислого газа или сернистого газа выделяется фенол; эта реакция доказывает, что фенол — более слабая кислота, чем угольная и сернистая.

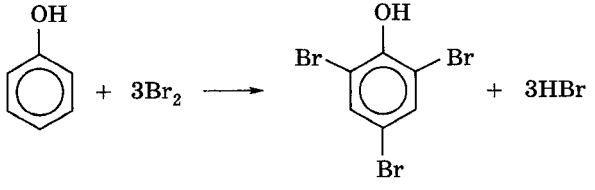
$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

Кислотные свойства фенолов становятся слабее при введении в кольцо заместителей I рода и усиливаются при введении заместителей II рода.

2. *Образование сложных эфиров.* В отличие от спиртов фенолы не образуют сложных эфиров при действии на них карбоновых кислот; для этого используют хлорангидриды кислот.

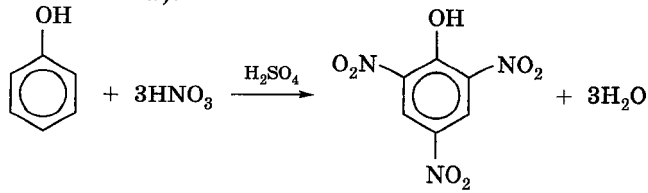
$$C_6H_5OH + CH_3{-}C(O){-}Cl \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}C(O){-}CH_3 + HCl$$

3. *Реакции электрофильного замещения* в феноле протекают значительно легче, чем в ароматических углеводородах. Поскольку группа OH является ориентантом I рода, в молекуле фенола реакционная способность бензольного кольца выше в *орто-* и *пара*-положениях (при галогенировании, нитровании, поликонденсации и т. д.). Так, при действии бромной воды на фенол три атома водорода замещаются на бром и образуется осадок 2,4,6-трибромфенола. Это *качественная реакция на фенол.*

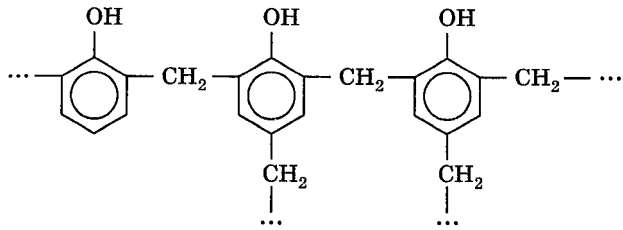


(24.5)

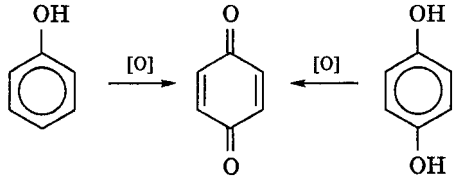
При нитровании фенола нитрующей смесью три атома водорода замещаются на нитрогруппу и образуется 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*).



При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или основных катализаторов происходит реакция *поликонденсации* и образуется *фенолоформальдегидная смола* (см. гл. 32) — высокомолекулярное соединение с разветвленной цепью



4. *Окисление.* Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха. Так, при стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет. При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является *хинон*. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона также образуется хинон.



(24.6)

В заключение отметим, что для идентификации фенола часто используют его реакцию с раствором $FeCl_3$; при этом образуется комплексный ион *фиолетового цвета*. Это *качественная реакция на фенол* (наряду с реакцией (24.5)).

Применение. *Фенол* используют как полупродукт при получении фенолоформальдегидных смол, синтетических волокон, красителей, лекарственных средств и многих других ценных веществ. *Пикриновая кислота* (тринитрофенол) находит применение в промышленности в качестве взрывчатого вещества. *Крезолы* (метилфенолы) используют как вещества с сильным дезинфицирующим действием.

Задачи с решениями

Задача 145. Напишите общую формулу спиртов, способных окисляться в альдегиды.

Решение. В альдегиды окисляются только первичные спирты общей формулы $R–CH_2OH$. Реакция может происходить при нагревании с CuO.

$$R–CH_2OH + CuO \xrightarrow{t} R–CH{=}O + Cu + H_2O$$

Задача 146. Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н. у.) хлороводорода. Гидролиз продукта реакции водным раствором гидроксида натрия при нагревании приводит к образованию 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

Решение. Запишем уравнения реакций:

$$C_nH_{2n} + HCl \longrightarrow C_nH_{2n+1}Cl$$
$$C_nH_{2n+1}Cl + NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + NaCl$$

$\nu(HCl) = 6{,}72/22{,}4 = 0{,}3$ моль. Согласно уравнениям реакций:

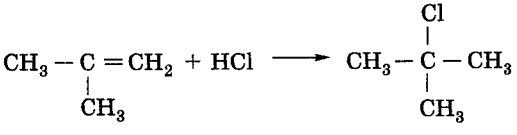
$$\nu(C_nH_{2n+1}OH) = \nu(C_nH_{2n+1}Cl) = \nu(HCl) = 0{,}3 \text{ моль}$$

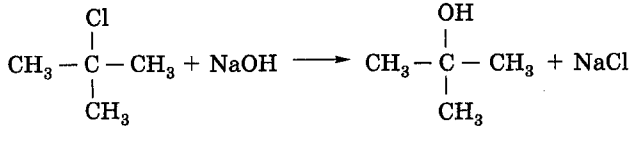
Молярная масса спирта:

$$M(C_nH_{2n+1}OH) = 22{,}2/0{,}3 = 74 \text{ г/моль}$$

Откуда $n = 4$. Следовательно, молекулярная формула спирта C_4H_9OH.

Из четырех спиртов состава C_4H_9OH только третичный спирт (2-метилпропанол-2, или *трет*-бутиловый спирт) содержит три метильные группы. Молекула этого спирта имеет разветвленный углеродный скелет, следовательно, исходный алкен состава C_4H_8 тоже имел разветвленный скелет. Это 2-метилпропен. Уравнения реакций:





Ответ. 2-Метилпропен; *трет*-бутиловый спирт.

Задача 147. Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% (по массе) хлора. Определите строение этого соединения.

Решение. Реакции с Na, $Na_2Cr_2O_7$ и HCl свидетельствуют о том, что неизвестное вещество — третичный спирт. При реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид:

$$ROH + HCl \longrightarrow RCl + H_2O$$

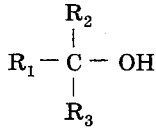
1 моль RCl содержит 1 моль атомов Cl массой 35,5 г, что, по условию составляет 33,3% общей массы; следовательно, молярные массы алкилхлорида и углеводородного радикала равны:

$$M(RCl) = 35,5/0,333 = 106,5 \text{ г/моль}$$

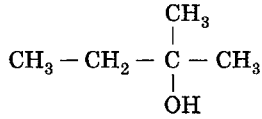
$$M(R) = 106,5 - 35,5 = 71 \text{ г/моль}$$

Единственный радикал с такой молярной массой — C_5H_{11}.

Структурная формула третичных спиртов:



В радикале C_5H_{11} из пяти атомов углерода один соединен с гидроксильной группой, а четыре входят в состав трех радикалов: два радикала CH_3 и один радикал C_2H_5. Искомый спирт — 2-метилбутанол-2:



Ответ. 2-Метилбутанол-2.

Задача 148. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Напишите уравнения реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

Решение. Правильный ряд выглядит так:

$$CH_3OH < C_6H_5OH < H_2SO_3$$

Фенол сильнее метанола, поскольку фенол реагирует с растворами щелочей, а метанол — нет.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$CH_3OH + NaOH \not\longrightarrow$$

Далее, как было уже сказано при обсуждении свойств фенола, более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей:

$$C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaHSO_3$$

Здесь сернистая кислота вытесняет фенол из фенолята натрия; следовательно, сернистая кислота — более сильная кислота, чем фенол.

Задача 149. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол, а с гидроксидом калия — только фенол:

$$2C_2H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$
$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$$
$$C_6H_5OH + KOH \longrightarrow C_6H_5OK + H_2O$$

Из последнего уравнения найдем количество фенола в смеси.

$$\nu(C_6H_5OH) = \nu(KOH) = 25 \cdot 1{,}4 \cdot 0{,}4 \,/\, 56 = 0{,}25 \text{ моль}$$

В реакции с натрием из 0,25 моль фенола образуется 0,25/2 = = 0,125 моль H_2. По условию получено общее количество водорода 6,72/22,4 = 0,3 моль H_2, поэтому из этанола выделилось 0,3 − 0,125 = = 0,175 моль H_2. Отсюда этанола в смеси 0,175 · 2 = 0,35 моль.

Массы веществ в исходной смеси:

$$m(C_6H_5OH) = 0{,}25 \cdot 94 = 23{,}5 \text{ г}$$
$$m(C_2H_5OH) = 0{,}35 \cdot 46 = 16{,}1 \text{ г}$$

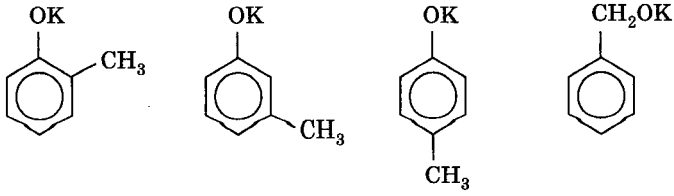
Массовые доли:

$$\omega(C_6H_5OH) = 23{,}5/(23{,}5 + 16{,}1) = 0{,}593, \text{ или } 59{,}3\%$$
$$\omega(C_2H_5OH) = 16{,}1/(23{,}5 + 16{,}1) = 0{,}407, \text{ или } 40{,}7\%$$

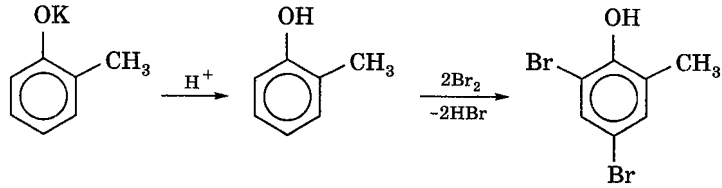
Ответ. 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Задача 150. Среди изомеров состава C_7H_7OK выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава $C_7H_6OBr_2$.

Решение. Изомеры состава C_7H_7OK могут быть производными метилфенолов (крезолов) или бензилового спирта — простейшего ароматического спирта:



Вещество состава $C_7H_6OBr_2$ — это дибромпроизводное от C_7H_8O, которое можно получить по реакции его калиевой соли с любой неорганической кислотой (фенол, его гомологи и ароматические спирты — очень слабые кислоты). Два атома водорода в бензольном кольце можно заместить на два атома брома при действии бромной воды, если с бензольным кольцом соединена группа OH и при этом одно из *орто-* и *пара*-положений к группе OH занято группой CH_3 (если все эти положения свободны от заместителей, образуется трибромпроизводное). Этому условию удовлетворяют 2-метилфенол (*о*-крезол) и 4-метилфенол (*п*-крезол). Таким образом, схема реакций выглядит следующим образом (на примере 2-метилфенолята калия):



Аналогичная схема справедлива для 4-метилфенолята калия.
Ответ. 2-Метилфенолят калия или 4-метилфенолят калия.

Задачи для самостоятельного решения

983. Приведите примеры изомерных спиртов, различающихся строением углеродного скелета.
984. Напишите структурные формулы всех третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$.
985. Напишите структурные формулы всех ароматических спиртов состава $C_8H_{10}O$.
986. Напишите формулу простейшего первичного ароматического спирта с разветвленным радикалом. Приведите формулы двух его изомеров, относящихся к разным классам, но не к спиртам.
987. Объясните, почему спирты, в отличие от углеводородов, растворяются в воде.
988. Напишите уравнение реакции этанола с бромоводородом. В каких условиях она протекает?
989. Какие спирты можно получить из углеводородов состава C_4H_8?
990. Как можно отличить этиловый спирт от глицерина? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
991. Напишите формулу простейшего третичного спирта с четырьмя первичными атомами углерода. Напишите формулу изомера этого соединения, не являющегося спиртом.
992. Напишите структурную формулу двухатомного спирта состава $C_5H_{10}(OH)_2$, содержащего три метильные группы.

993. Вещество А — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, легче воды и хорошо в ней растворяется. При нагревании вещества А с концентрированной серной кислотой образуется газ В легче воздуха. Взаимодействуя с бромоводородом, газ В образует тяжелую жидкость С. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

994. Какие соединения называются фенолами? Напишите формулы ближайших гомологов фенола.

995. Укажите основные различия в свойствах спиртов и фенолов.

996. Как разделить химическим способом бутанол и фенол?

997. Почему фенолы в большей степени проявляют кислотные свойства, чем спирты? Какой реакцией это можно подтвердить?

998. В чем причина большей реакционной способности бензольного ядра у фенолов по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?

999. Напишите структурные формулы изомерных ароматических соединений состава C_7H_8O. Определите, к какому классу органических соединений принадлежит каждый из изомеров.

1000. Напишите формулу какого-либо фенола, содержащего две гидроксильные группы.

1001. Из приведенных формул выберите те, которые могут отвечать фенолам:

C_6H_6O, $C_6H_6O_3$, $C_6H_{12}O$, C_7H_8O, $C_7H_{14}O$, $C_6H_{14}O$.

Напишите структурные формулы этих фенолов. Сколько изомеров существует для каждого из них?

1002. Вычислите массу простого эфира, который получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80%-м выходом.

1003. Из 18,4 г этанола получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

1004. Вычислите массу фенола, который можно получить из 1500 г 10%-го раствора фенолята натрия. Каким веществом следует обработать этот раствор? Напишите уравнение реакции.

1005. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения по схеме: альдегид → спирт → простой эфир. Исходное соединение содержит три атома углерода.

1006. Как из пропанола-1 получить пропанол-2, из валерианового альдегида — пентанол-3?

1007. Напишите формулы всех простых эфиров с неразветвленными углеродными цепями, изомерных метилбутанолу.

1008. В трех пробирках находятся три водных раствора: метанола, муравьиной кислоты, формальдегида. Как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно опре-

делить, где какой раствор находится. Напишите уравнения реакций.

1009. Сравните кислотные свойства этанола, этиленгликоля и глицерина.

1010. Приведите структурную формулу простейшего двухатомного спирта с разветвленной углеродной цепью. Для этого соединения напишите формулы: а) четырех изомеров; б) двух ближайших гомологов.

1011. Напишите уравнение реакции глицерина с концентрированной соляной кислотой и структурные формулы продуктов этой реакции.

1012. Среди изомеров C_3H_8O выберите такой, из которого, не используя других углеродсодержащих соединений, в две или три стадии можно получить соединение состава $C_6H_{12}O_2$. Напишите уравнения реакций.

1013. Соединение А состава $C_5H_{12}O$ реагирует с натрием и окисляется в соединение состава $C_5H_{10}O_2$. При нагревании А с концентрированной серной кислотой образуется единственный продукт состава $C_{10}H_{22}O$. Предложите структуру соединения А и напишите схемы всех реакций.

1014. Определите структуру вещества А состава $C_4H_{10}O$, которое при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество В состава C_4H_9Br. Соединение В реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия и превращается в вещество С состава C_4H_8. Вещество С взаимодействует с водой в присутствии фосфорной кислоты с образованием соединения состава $C_4H_{10}O$. Продукты окисления А не дают реакции серебряного зеркала. Напишите уравнения всех реакций.

1015. Среди соединений с разветвленным углеродным скелетом состава $C_4H_{10}O$ выберите такое, из которого в две или три стадии можно получить соединение состава $C_6H_{12}O_2$.

1016. Среди изомеров состава C_7H_7ONa выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава $C_7H_6N_2O_5$.

1017. Среди изомеров состава C_8H_9ONa выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава C_8H_9OBr.

1018. Два газа — простое вещество А и сложное вещество В — вступают в реакцию между собой при температуре 300 °С и давлении 10 МПа (катализаторы — оксиды цинка, хрома, меди). Продукт этой реакции — вещество С — в результате межмолекулярной дегидратации образует газообразное вещество. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1019. Является ли реакция нитрования фенола окислительно-восстановительной? Если да, назовите окислитель и восстановитель.

1020. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана 2,4,6-трибромфенол.

1021. Органическое вещество может вступать в реакцию этерификации, но не обладает явно выраженными кислотными свойствами, не взаимодействует с бромом при н. у. Установите возможную формулу этого вещества, если известно, что при его сжигании образуется 2,64 г оксида углерода(IV) и 1,44 г воды.

1022. Вещество состава C_3H_8O при окислении оксидом меди(II) превращается в соединение, которое при взаимодействии с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделяет 21,6 г осадка. Какой из трех изомеров исходного соединения был взят? Какова его масса? Все процессы протекают с количественным выходом.

1023. При дегидратации насыщенного одноатомного спирта и последующей обработке образовавшегося соединения избытком бромоводорода получено 65,4 г бромида с выходом 75% от теоретического. При взаимодействии того же количества этого спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). Определите, какой спирт был взят.

1024. Соединение неизвестного строения, образующее при окислении альдегид, вступает в реакцию замещения с избытком бромоводородной кислоты с образованием 9,84 г продукта (выход 80% от теоретического), имеющего в парáх плотность по водороду 61,5. Определите строение этого соединения и его исходную массу.

1025. К 300 г 1,5%-го раствора гидроксида калия добавили метилфенол; вещества прореагировали полностью. Определите массовую долю образовавшегося вещества в растворе.

1026. При обработке 4,18 г смеси бензилового спирта, крезола и фенола избытком калия выделилось 448 мл (н. у.) газа. Вычислите массовую долю фенола в исходной смеси.

1027. Смесь двух изомеров, один из которых — ароматический спирт, а другой — гомолог фенола, при обработке избытком натрия образует 560 мл (н. у.) газа. Такая же смесь такой же массы может вступить во взаимодействие с 2 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 10 моль/л. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1028. При полном окислении одноатомного спирта образуется кислота, для нейтрализации 10 г которой требуется 27 мл 20%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Установите формулу спирта, напишите структурные формулы всех его изомеров и укажите те из них, которые окисляются в кислоты.

1029. При обработке первичного предельного одноатомного спирта натрием выделилось 6,72 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется этиленовый углеводород массой 33,6 г. Установите молекулярную формулу спирта.

1030. При межмолекулярной дегидратации 30 г одноатомного спирта выделилось 3,6 г воды, причем выход реакции составил 80% от теоретического. Каково строение исходного спирта, если известно, что в его молекуле имеются две метиленовые группы?

1031. При обработке одноатомного спирта натрием выделилось 2,24 л газа (н. у.), а при взаимодействии образовавшегося органического вещества с избытком алкилбромида получено 20,4 г симметричного кислородсодержащего соединения. Какая масса спирта была взята в реакцию? Каково строение спирта?

1032. При сжигании предельного одноатомного спирта объем образовавшегося оксида углерода(IV) в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Определите структурную формулу спирта, если известно, что в состав его молекулы входят три метильные группы.

1033. Для нейтрализации смеси фенола и уксусной кислоты потребовалось 23,4 мл 20%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,2 г/мл). При взаимодействии исходной смеси с бромной водой образовалось 16,55 г осадка. Определите состав исходной смеси (в граммах).

1034. 14,7 г смеси фенола и ароматического углеводорода — гомолога бензола — обработали бромной водой. При этом выпало 33,1 г осадка. Определите формулу углеводорода, если известно, что в исходной смеси молярное отношение фенола к углеводороду 2 : 1. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов.

1035. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?

1) $C_6H_5OH + NaHCO_3$

2) $CH_3OC_2H_5 + NaI$

3) $C_6H_5ONa + CH_3COONa + H_2O$.

Напишите полные уравнения реакций.

1036. Приведите одну из возможных структурных формул вещества А состава $C_9H_{10}O$, которое не реагирует с водным раствором гидроксида натрия, но взаимодействует с металлическим натрием с выделением водорода. Вещество А взаимодействует с бромной водой, превращаясь в соединение $C_9H_{10}Br_2O$, а с водным раствором перманганата калия образует соединение $C_9H_{12}O_3$. Напишите уравнения реакций.

1037. Соединение А — белое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в фиолетовый цвет, хорошо растворимое в воде. При пропускании газа В через водный раствор вещества А происходит помутнение раствора, что обусловлено образованием

малорастворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества С, обладающего характерным запахом. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1038. При пропускании углекислого газа через прозрачный водный раствор соли А происходит помутнение раствора, поскольку образуется малорастворимое соединение В. При добавлении к соединению В бромной воды образуется белый осадок вещества С. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1039. Обсудите возможность протекания реакций между следующими веществами.

а) Пропен-2-ол-1 и хлор.

б) Фенолят натрия и оксид серы(IV).

в) Этанол и серная кислота.

г) Этиленгликоль и серная кислота.

Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1040. В результате обработки 11,2 г этиленового углеводорода избытком водного раствора перманганата калия получили 18,0 г двухатомного спирта симметричного строения. Определите строение исходного углеводорода.

1041. При действии металлического натрия на смесь массой 17,45 г, состоящую из фенола и 2-хлорэтанола, выделился водород в количестве, необходимом для восстановления 14,4 г оксида меди(I) . Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1042. 5,6 г металлического натрия добавили к 112,5 мл 96%-го водного раствора этанола (плотность 0,8 г/мл). Определите массовые доли веществ в растворе по окончании реакции.

1043. Какой объем 9,4%-го раствора фенола в этаноле (плотность этого раствора 0,9 г/мл) реагирует с избытком металлического натрия, если выделившимся водородом можно полностью каталитически гидрировать ацетилен объемом 2,56 л (н. у.)?

1044. При пропускании сухого газообразного хлороводорода в смесь анилина, бензола и фенола выделяется осадок массой 3,9 г. После отделения осадка на нейтрализацию фильтрата было затрачено 7,2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,11 г/мл). Газ, выделяющийся при сжигании такого же количества смеси, образует с известковой водой осадок массой 90 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1045. К 16,6 г смеси этилового и пропилового спиртов добавили избыток натрия. Выделившийся при этом водород смешали с 4,48 л аргона (н. у.); плотность полученной смеси по воздуху составила 0,818. Вычислите массовые доли спиртов в исходной смеси.

1046. Пропен пропускали через 180 г 5%-го раствора перманганата калия, до тех пор пока массовая доля перманганата в растворе не сравнялась с массовой долей образовавшегося органического вещества. Определите максимальную массу уксусной кислоты, способной вступить в реакцию с этим органическим веществом.

1047. Имеется 10 л (н. у.) смеси формальдегида и водорода; плотность этой смеси по воздуху равна 0,793. К продукту, полученному с количественным выходом в результате пропускания этой смеси над катализатором, добавили 4,6 г натрия. Вычислите объем выделившегося газа.

1048. При пропускании газа, образующегося при сжигании 15,4 г смеси глицерина и этиленгликоля, через суспензию 50 г карбоната кальция в 1200 мл воды последний полностью растворился. Определите объем газа (при температуре 20 °С и давлении 103 кПа), который выделится при реакции такого же количества смеси с металлическим натрием.

1049. Газ, полученный с выходом 66,7% при действии концентрированной серной кислоты на 50 г насыщенного одноатомного спирта, полностью поглощен 1000 г 5%-го раствора перманганата калия, при этом выпало 26,1 г осадка. Определите молекулярную формулу спирта.

1050. Смешали равные объемы этиленгликоля (плотность 1,1 г/мл), этанола (плотность 0,8 г/мл) и пропионовой кислоты (плотность 0,99 г/мл). Какое максимальное количество натрия может прореагировать с 10 г этой смеси?

1051. При межмолекулярной дегидратации смеси двух одноатомных спиртов неизвестного строения выделилось 10,8 г воды и образовалось 36 г эквимолярной смеси трех органических соединений, принадлежащих к одному и тому же классу (выход 100%). Каково строение исходных спиртов?

1052. Проба 100%-го этанола массой 25 г пропущена при 300 °С через трубку, наполненную катализатором; после удаления паров воды объем продуктов реакции составил 9,38 л при 107 °С и 101 кПа; средняя молярная масса обезвоженных продуктов равна 58,67 г/моль. Вычислите выход каждого продукта реакции, учитывая, что процесс дегидратации этанола может протекать по двум путям.

1053. Для количественного дегидрирования 15,2 г смеси двух предельных одноатомных спиртов потребовалось 24 г оксида меди(II). На образовавшуюся смесь подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 86,4 г осадка. Установите структурные формулы спиртов и определите их количества в исходной смеси.

1054. При действии на 10,6 г многоатомного спирта хлороводорода, образующегося при взаимодействии 10 г хлорида натрия с избытком концентрированной серной кислоты, образуется монохлорпроизводное. Какой объем паров этанола следует добавить к 1 л паров этого монохлорпроизводного, чтобы плотность полученной газовой смеси была бы равна плотности оксида серы IV) (при тех же условиях)?

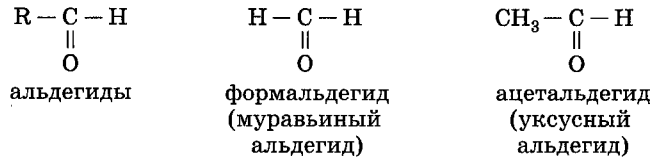
1055. Имеется смесь формальдегида и водорода, которая на 25% легче метана. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался метанол, в результате чего смесь стала тяжелее метана. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.

Глава 25

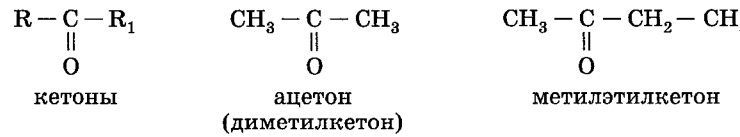
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

§ 25.1. Общая характеристика

Органические соединения, в молекуле которых имеется карбонильная группа >C=O, называют ***карбонильными соединениями*** или ***оксосоединениями***. Их делят на две родственные группы — ***альдегиды*** и ***кетоны***. В молекулах альдегидов карбонильная группа >C=O связана с двумя атомами водорода (формальдегид) или с одним атомом водорода и одним углеводородным радикалом:



а в молекулах кетонов — с двумя одинаковыми или разными углеводородными радикалами:



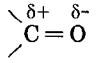
Углеводородные радикалы могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными), алициклическими и ароматическими.

В молекуле кетона радикалы могут быть одинаковыми или разными. Поэтому кетоны, как и простые эфиры, бывают *симметричные* и *смешанные*.

Далее рассмотрим только алифатические карбонильные соединения. Общая формула предельных альдегидов и кетонов — $C_nH_{2n}O$.

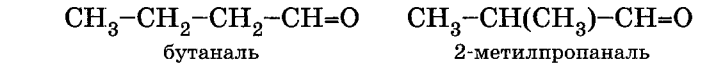
Строение. В карбонильной группе связь между атомами углерода и кислорода — двойная. Атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации и образует три σ-связи (в том числе одну σ-связь C–O), лежащие в одной плоскости под углами 120° друг к другу, π-связь

C–O образована при перекрывании негибридных 2*p*-орбиталей атомов углерода и кислорода. Двойная связь C=O — это сочетание одной σ- и одной π-связей. В этой двойной связи в силу большей электроотрицательности атома кислорода электронная плотность смещена в его сторону.



Полярность связи C=O сказывается на физических и химических свойствах карбонильных соединений.

Изомерия. Изомерия альдегидов связана только со строением углеродного скелета, например:



бутаналь 2-метилпропаналь

Изомерия кетонов может быть обусловлена и строением углеродного скелета, и положением карбонильной группы, например:



пентанон-2 пентанон-3

Альдегиды и кетоны с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу, например ацетон и пропаналь или глюкоза и фруктоза.

Номенклатура. Для альдегидов часто используют тривиальные названия, например формальдегид $H_2C=O$. По международной номенклатуре названия альдегидов образуют, прибавляя суффикс **-аль** к названию углеводорода, соответствующего самой длинной углеродной цепи, включающей карбонильную группу, от которой и начинают нумерацию цепи.

Кетоны часто называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, например CH_3–C(O)–CH_2–CH_3 — метилэтилкетон. По международной номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляют суффикс **-он** и указывают номер атома углерода, связанного с карбонильным кислородом. Нумерацию начинают с ближайшего к карбонильной группе конца цепи, например: метилэтилкетон — это то же самое, что бутанон-2.

Физические свойства. Карбонильные соединения не образуют водородных связей, поскольку в их молекулах нет атомов водорода с положительным зарядом. По этой причине температуры кипения альдегидов и кетонов значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Низшие альдегиды и кетоны — легкокипящие жидкости (формальдегид — газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

§ 25.2. Получение и химические свойства

Получение. 1. *Гидратация алкинов.* Из ацетилена получают ацетальдегид, из его гомологов — кетоны (см. гл. 22).

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} CH_3{-}CH{=}O$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+},\ H^+} CH_3{-}C(O){-}CH_3$$

Из-за относительно высокой стоимости, а также из-за того, что продукты этой реакции загрязнены токсичными соединениями ртути, в настоящее время этот способ получения находит ограниченное применение.

2. Общий способ получения карбонильных соединений — *окисление спиртов* (см. § 24.1). В качестве окислителя можно использовать не только дихромат или перманганат калия, но и другие соединения, например оксид меди(II) при нагревании.

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + CuO \xrightarrow{t} CH_3{-}CH{=}O + Cu + H_2O$$

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + CuO \xrightarrow{t} CH_3{-}C(O){-}CH_3 + Cu + H_2O$$

3. *При щелочном гидролизе дигалогеналканов*, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода, образуются двухатомные спирты, в которых две группы ОН присоединены к одному атому углерода. Эти вещества неустойчивы и отщепляют воду, превращаясь в карбонильные соединения.

$$CH_3{-}CHCl_2 \xrightarrow[-2NaCl]{2NaOH} [CH_3CH(OH)_2] \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O + H_2O$$

4. *Дегидрирование спиртов.* Один из промышленных способов получения альдегидов и кетонов — дегидрирование спиртов в газовой фазе над металлическими медью, серебром, хромом, никелем, оксидом цинка и др., например:

$$\underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}CH(OH){-}CH_3} \xrightarrow{ZnO,\ 380\ ^\circ C} \underset{\text{ацетон (выход 90\%)}}{CH_3{-}C(O){-}CH_3} + H_2$$

5. *Окисление алкенов.* Альдегиды и кетоны получают окислением углеводородов ряда этилена кислородом воздуха в присутствии хлоридов палладия(II) и меди(II), например:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + {}^1\!/_2\,O_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ CuCl_2} \underset{\substack{\text{уксусный альдегид}\\ \text{(выход >90\%)}}}{CH_3{-}C\overset{O}{\overset{\|}{\diagdown}}H} \qquad (25.1)$$

Этим экономичным способом в промышленности получают низшие альдегиды и кетоны.

6. Простейший кетон — *ацетон* — получают *кумольным методом* вместе с фенолом по реакции (24.4).

Химические свойства. Свойства альдегидов и кетонов определяются тем, что в состав их молекул входит карбонильная группа с полярной двойной связью. Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, которые склонны к реакциям присоединения по связи C=O. Эти реакции протекают по механизму *нуклеофильного присоединения* (обозначают A_N от англ. addition, nucleophilic). Активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения определяется величиной положительного заряда δ+ на атоме углерода в карбонильной группе. Электронодонорные группы, связанные с группой CO, уменьшают величину этого заряда. Карбонильная группа кетонов связана с двумя углеводородными радикалами (которые являются электронодонорными группами), поэтому кетоны менее активны, чем альдегиды (в которых группа CO связана только с одним радикалом). Самый активный из альдегидов — формальдегид H_2CO.

Приведем важнейшие ***реакции присоединения***.

1. *Присоединение водорода* (восстановление). При взаимодействии альдегидов с водородом получаются первичные спирты.

$$R\text{–}CH{=}O + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} R\text{–}CH_2\text{–}OH$$

Кетоны в аналогичной реакции дают вторичные спирты (см. реакцию (24.2)). В лабораторных синтезах для восстановления карбонильных соединений используют алюмогидрид лития $LiAlH_4$.

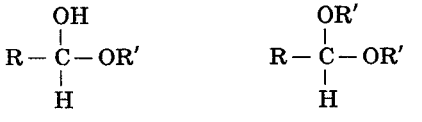
2. Присоединение *циановодородной* (синильной) *кислоты*.

$$CH_3\text{–}CH{=}O + H\text{–}CN \xrightarrow{KCN} CH_3\text{–}CH(CN)\text{–}OH$$

Продукт этой реакции содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон, поэтому *эту реакцию проводят с целью удлинения углеродной цепи*.

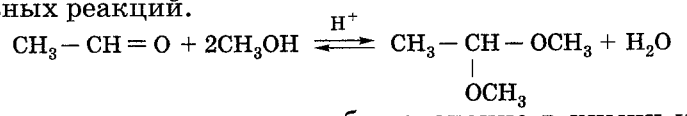
3. *Взаимодействие со спиртами*. Альдегиды могут взаимодействовать с одной или двумя молекулами спирта, образуя полуацетали и ацетали соответственно.

Полуацеталями называют соединения, содержащие при одном атоме углерода гидроксильную и алкоксильную (OR) группы. *Ацетали* содержат при одном атоме углерода две алкоксильные группы.



полуацеталь ацеталь

Реакцию получения ацеталей широко используют в органических синтезах для «защиты» активной альдегидной группы от нежелательных реакций.



Подобные реакции имеют особое значение в химии углеводов (см. гл. 28).

4. *Присоединение гидросульфитов* служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде, поскольку сульфопроизводное очень легко гидролизуется.

$$R{-}CH{=}O + NaHSO_3 \longrightarrow R{-}CH(OH){-}SO_3Na$$

5. *Присоединение реактива Гриньяра.* В органическом синтезе часто используют реактив Гриньяра — одно из самых известных и простых металлоорганических соединений.

При добавлении раствора галогеналкана в диэтиловом эфире к магниевой стружке легко происходит экзотермическая реакция, в результате которой магний растворяется и образуется *реактив Гриньяра*:

$$R{-}X + Mg \rightarrow R{-}Mg{-}X$$

где R — алкильный или арильный радикал, X — галоген.

а) Взаимодействием реактива Гриньяра с формальдегидом можно получить практически любой первичный спирт (кроме метанола), для этого продукт присоединения реактива Гриньяра гидролизуют водой.

$$H_2CO + RMgX \longrightarrow R{-}CH_2{-}O{-}MgX \xrightarrow[-Mg(OH)X]{H_2O} R{-}CH_2{-}OH$$

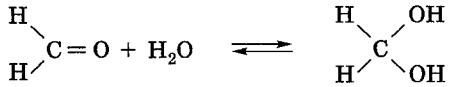
б) При использовании любых других алифатических альдегидов могут быть получены *вторичные спирты.*

$$CH_3{-}CH{=}O + R{-}MgX \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}MgX \xrightarrow[-Mg(OH)X]{H_2O} CH_3{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}OH$$

в) Взаимодействием реактивов Гриньяра с кетонами получают третичные спирты.

$$(CH_3)_2C{=}O + R{-}MgX \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(R){-}O{-}MgX \xrightarrow[-Mg(OH)X]{H_2O} (CH_3)_2C(R){-}OH$$

6. *Присоединение воды.* Альдегиды в водных растворах существуют в виде гидратных форм, образующихся в результате присоединения воды к карбонильной группе.



гидратная форма формальдегида

Реакция обратима, положение равновесия зависит от реакционной способности карбонильного соединения. Например, формальдегид гидратирован на 100%, менее активный ацетальдегид — только на 51%. *Кетоны* в водных растворах практически *не гидратируются.*

Реакции окисления. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды легко (значительно легче, чем

спирты) окисляются в соответствующие карбоновые кислоты. Для их окисления можно использовать такие мягкие окислители, как оксид серебра и гидроксид меди(II).

Кетоны к действию окислителей инертны, в частности они не окисляются кислородом воздуха. Кетоны реагируют только с очень сильными окислителями, способными разорвать связи C–C.

7. *Реакция «серебряного зеркала»* — это окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра. В водном растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$, при действии которого на альдегид происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием соли аммония.

$$R\text{–}CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O \quad (25.2)$$

Иногда эту реакцию записывают в упрощенном виде:

$$R\text{–}CH{=}O + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} R\text{–}COOH + 2Ag\downarrow$$

8. При окислении альдегидов гидроксидом меди(II) последний превращается в *желтый* гидроксид меди(I), который при нагревании разлагается с образованием оксида меди(I) *красного* цвета.

$$CH_3\text{–}CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_3\text{–}COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Данная реакция и реакция серебряного зеркала служат *качественными реакциями* на альдегиды.

9. ***Реакции поликонденсации.*** Для альдегидов характерны реакции поликонденсации — см. схему реакции фенола с формальдегидом в § 24.3 (см. также гл. 32).

Применение. Формальдегид используют для получения полимерных материалов (фенолоформальдегидных смол). В водном растворе формальдегида (формалине) хранят анатомические препараты. Ацетальдегид применяют для получения различных соединений алифатического ряда — уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилацетата. Ацетон используют как растворитель для лаков, красок и т. д.

Задачи с решениями

Задача 151. Из уксусного альдегида получите бромэтан в две стадии.

Решение. Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:

$$CH_3CH{=}O + H_2 \xrightarrow{t,\ Ni} CH_3CH_2OH$$

а этанол обработать бромоводородной кислотой.

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

Задача 152. Соединение состава $C_4H_8Cl_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди(II) превратилось в соединение состава $C_4H_8O_2$. Определите строение исходного соединения.

Решение. Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется $Cu(OH)_2$. Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется $Cu(OH)_2$. Следовательно, искомое вещество — 1,1-дихлорбутан, $CH_3CH_2CH_2CHCl_2$. При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:

$$CH_3(CH_2)_2CHCl_2 + 2NaOH \rightarrow CH_3(CH_2)_2CH{=}O + 2NaCl + H_2O$$

который окисляется гидроксидом меди(II) до бутановой (масляной) кислоты:

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Ответ. 1,1-Дихлорбутан.

Задача 153. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н. у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

Решение. Пусть в смеси находилось x моль HCHO и y моль CH_3CHO; масса смеси $30x + 44y = 17{,}8$ г. Напишем уравнения гидрирования этих альдегидов.

$$HCHO + H_2 \longrightarrow CH_3OH$$
$$CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

Для полного гидрирования смеси требуется $(x + y)$ моль водорода, или $11{,}2/22{,}4 = 0{,}5$ моль. Решая систему двух уравнений для x и y, находим: $x = 0{,}3$, $y = 0{,}2$.

Массовые доли альдегидов в смеси равны:

$$\omega(HCHO) = 0{,}3 \cdot 30/17{,}8 = 0{,}506, \text{ или } 50{,}6\%$$
$$\omega(CH_3CHO) = 0{,}2 \cdot 44/17{,}8 = 0{,}494, \text{ или } 49{,}4\%$$

Ответ. 50,6% муравьиного альдегида, 49,4% уксусного альдегида.

Задача 154. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% C, 6,3% H и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н. у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из C, H, O, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение. В объеме 1,12 л содержится 1,12/22,4 = 0,05 моль данного вещества. Его молярная масса равна 6,35/0,05 = 127 г/моль. В 1 моль вещества содержится 127·0,56 = 71 г Cl (2 моль), 127·0,377 = 48 г C (4 моль) и 127·0,063 = 8 г H (8 моль). Формула вещества — $C_4H_8Cl_2$.

Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $C_4H_8Cl_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество — CH_3–CH_2–CCl_2–CH_3, 2,2-дихлорбутан.

Уравнения реакций:

$$CH_3CH_2-CHCl_2-CH_3 + 2\,KOH \longrightarrow CH_3CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2KCl + H_2O$$

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{t,\,Ni} CH_3CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

Ответ. 2,2-Дихлорбутан CH_3–CH_2–CCl_2–CH_3.

Задача 155. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого составила 2,87 г. В исходной смеси молярное отношение альдегида к спирту 3 : 1. Определите строение альдегида.

Решение. С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид.

$$RCH{=}O + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} RCOOH + 2Ag\downarrow$$

Непрореагировавший Ag_2O перевели в AgCl действием избытка соляной кислоты:

$$Ag_2O + 2HCl = 2AgCl + H_2O$$

$\nu(AgCl) = 2{,}87/143{,}5 = 0{,}02$ моль. В эту реакцию вступило 0,02/2 = = 0,01 моль Ag_2O, а всего было 5,8/232 = 0,025 моль Ag_2O; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило 0,025 – 0,01 = 0,015 моль Ag_2O. $\nu(RCH{=}O) = \nu(Ag_2O) = 0{,}015$ моль.

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида:

$$\nu(CH_3CH_2CH_2OH) = 0{,}015/3 = 0{,}005 \text{ моль}$$

Масса пропанола-1 в смеси 0,005·60 = 0,3 г, общая масса смеси 1,17 г; следовательно, масса альдегида 1,17 – 0,3 = 0,87 г. Молярная масса альдегида:

$$M(RCH{=}O) = 0{,}87/0{,}015 = 58 \text{ г/моль}$$

что соответствует пропаналю CH_3–CH_2–$CH{=}O$.

Ответ. Пропаналь CH_3–CH_2–$CH{=}O$.

Задачи для самостоятельного решения

1056. Какой простейший альдегид имеет изомеры?

1057. В чем заключается разница в электронном строении двойной связи в альдегидах и алкенах?

1058. Объясните, почему температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

1059. Укажите основные различия в химических свойствах альдегидов и кетонов.

1060. Приведите примеры реакций присоединения, характерных для альдегидов.

1061. Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.

1062. С помощью какой реакции можно отличить ацетон от изомерного ему карбонильного соединения?

1063. Определите строение соединения состава C_4H_8O, если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

1064. Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии никелевого катализатора следующих веществ: а) масляного альдегида; б) 2-метилпентанона-3?

1065. Приведите уравнение реакции с участием альдегида, в результате которой образуется двухатомный спирт.

1066. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода (н. у.).

1067. Напишите структурные формулы всех изомеров состава C_3H_6O.

1068. Напишите структурные формулы всех возможных предельных альдегидов состава $C_5H_{10}O$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1069. Расположите перечисленные карбонильные соединения в ряд по убыванию активности в реакциях с нуклеофильными реагентами:
а) CH_3CH_2–CHO; б) C_6H_5–CHO; в) C_6H_5–C(O)–C_6H_5;
г) CH_3–C(O)–C_6H_5; д) CH_3–CO–CH_3.

1070. Напишите уравнение реакции гидролиза 1,1-дибром-3-метилпентана.

1071. Напишите уравнение реакции присоединения гидросульфита натрия к формальдегиду.

1072. Опишите механизм реакции присоединения циановодородной кислоты к пропионовому альдегиду.

1073. Напишите уравнение реакции присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду. Объясните, почему продукт обладает большей устойчивостью, чем гидрат формальдегида.

1074. Какие вещества образуются при действии хлорида фосфора(V) на следующие соединения: а) пропаналь; б) бутанон; в) бензофенон?

1075. Напишите формулу соединения, которое может вступать как в реакции S_E, так и в реакции A_N. Приведите по одному примеру каждой реакции.

1076. Бесцветный газ А, немного легче воздуха, почти не имеющий запаха, при окислении кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди превращается в соединение В. При пропускании паров вещества В вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется соединение С, обладающее наркотическим действием. Взаимодействуя с гидроксидом меди(II), соединение В окисляется до вещества D, водный раствор которого имеет кислую реакцию. Напишите формулы веществ А, В, С, D и уравнения реакций.

1077. Вещество А вступает в реакцию «серебряного зеркала». Окислением А получают соединение В, которое вступает в реакцию с метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты; при этом образуется вещество С с приятным запахом. При сгорании вещества С образуется в 1,5 раза больше углекислого газа, чем при сгорании вещества В. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1078. С помощью каких реакций можно получить бутанон из бутанола-1?

1079. Напишите схему превращений, с помощью которой из пропандиола-1,2 можно получить ацетон (пропанон). Укажите условия проведения реакций.

1080. Вещество состава $C_5H_{10}O$ не реагирует со свежеосажденным гидроксидом меди(II) в присутствии NaOH. Это вещество при частичном восстановлении водородом в присутствии катализаторов гидрирования превращается во вторичный спирт симметричного строения, при полном восстановлении — в *н*-пентан. Определите строение исходного соединения и назовите его по систематической номенклатуре.

1081. Напишите одну из возможных структурных формул вещества А состава C_4H_6O, которое дает реакцию серебряного зеркала, обесцвечивает бромную воду и холодный раствор перманганата калия. При взаимодействии с водородом в присутствии никелевого катализатора вещество А превращается в соединение состава $C_4H_{10}O$. Напишите уравнения реакций.

1082. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеналя. Напишите уравнения реакций.

1083. В трех запаянных ампулах находятся три газа: бутан, пропен, формальдегид. Как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно надежно определить, где какой газ находится? Напишите необходимые уравнения реакций.

1084. Вычислите массу карбида кальция (содержащего 20% примесей), необходимого для двухстадийного синтеза ацетальде-

гида (выход продукта на каждой стадии 80%), если требуется получить 20 кг 20%-го раствора альдегида.

1085. Предложите схемы получения бутанола-2 и 2-метилбутанола-1 по реакции Гриньяра. Рассмотрите механизм реакций.

1086. Какие карбонильные соединения образуются при пиролизе смесей кальциевых солей следующих кислот:
а) муравьиной и пропионовой;
б) уксусной и изовалериановой?

1087. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} B \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} C \xrightarrow{HCl} D \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH} E$$

1088. Обсудите возможность протекания реакций между следующими веществами.
а) Акриловый альдегид и перманганат калия.
б) Пропаналь и этандиол-1,2.
в) Ацетальдегид и фенол.
г) Пропеналь и хлор.
Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

1089. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$C_2H_6 \xrightarrow[свет]{Cl_2} A \xrightarrow[эфир]{Mg} B \xrightarrow[2)\,H^+]{1)\,CH_2O} C \xrightarrow[t]{CuO} D \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH}$$

$$\longrightarrow E \xrightarrow{HCl} F \xrightarrow[свет]{Cl_2} G \xrightarrow{NH_3\,(изб.)} H$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1090. Предложите схему получения мезитилена (1,3,5-триметилбензола) из ацетона. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

1091. При взаимодействии 12,5 г смеси соединений, образующейся при каталитическом окислении метилового спирта и не содержащей CO_2, с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 43,2 г осадка, а при обработке такого же количества той же смеси избытком карбоната бария выделилось 1,12 л газа (н. у.). Рассчитайте, сколько метилового спирта (в %) осталось в смеси, полученной при его окислении.

1092. Смесь формальдегида и водорода, имеющую плотность по водороду 4,5, пропустили над никелевым катализатором. На выходе из реактора газовая смесь, охлажденная до 0 °С, имела плотность по водороду 3. Рассчитайте выход продукта реакции.

1093. Неизвестный альдегид массой 6,36 г нагрели со свежеосажденной взвесью, полученной при действии избытка щелочи на 22,4 г сульфата меди(II). Образовавшийся осадок отфильтро-

вали и выдержали при 250 °С до постоянной массы, которая составила 10,24 г. Определите возможную структурную формулу альдегида.

1094. При окислении предельного одноатомного спирта А получили 32,5 г смеси, состоящей из исходного спирта, альдегида и монокарбоновой кислоты (их молярное отношение 1 : 2 : 3). К этой смеси добавили избыток водного раствора гидрокарбоната натрия. При этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Определите качественный и количественный состав смеси, полученной в результате окисления спирта А.

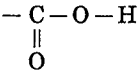
1095. При окислении 1 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 46,0 г K_2CO_3, 66,7 г $KHCO_3$, 116,0 г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

Глава 26

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

§ 26.1. Общая характеристика

Карбоновые кислоты — соединения, содержащие карбоксильную группу



Классификация. *По числу карбоксильных групп* карбоновые кислоты делят на *монокарбоновые*, или одноосно́вные (одна группа –COOH), *дикарбоновые*, или двухосно́вные (две группы –COOH) и т. д. В зависимости от строения углеводородного радикала, с которым связана карбоксильная группа, карбоновые кислоты бывают
1) *алифатическими* (например, уксусная или акриловая);
2) *алициклическими* (например, циклогексанкарбоновая);
3) *ароматическими* (бензойная, фталевая).

В таблице 26.1 приведены некоторые представители карбоновых кислот.

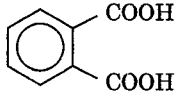
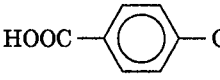
Если в углеводородном радикале карбоновых кислот атом (атомы) водорода замещен(ы) на другие функциональные группы, такие кислоты называют *гетерофункциональными*. Среди них различают галогенкарбоновые (например, CH_2Cl–COOH), нитрокислоты (например, NO_2–C_6H_4COOH), аминокислоты (гл. 30), гидроксикислоты (например, молочная CH_3–CH(OH)–COOH) и др.

Карбоновые кислоты с числом атомов углерода более 6 называют *высшими* (*жирными*) кислотами. Название «жирные» эти кислоты получили потому, что большинство из них можно выделить из жиров.

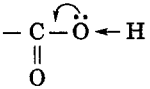
Строение. Карбоксильная группа COOH состоит из карбонильной группы C=O и гидроксильной группы OH. Свойства карбоксильной группы отличаются от свойств составляющих ее групп, поскольку они оказывают взаимное влияние друг на друга. В группе CO атом углерода несет частичный положительный заряд и притягивает к себе неподеленную электронную пару атома кислорода группы OH.

Таблица 26.1

Карбоновые кислоты

Формула	Систематическое название	Тривиальное название
Монокарбоновые кислоты		
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная
CH_3COOH	Этановая	Уксусная
C_2H_5COOH	Пропановая	Пропионовая
C_6H_5COOH	Бензолкарбоновая	Бензойная
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Октадекановая	Стеариновая
$CH_2{=}CH{-}COOH$	Пропеновая	Акриловая
Дикарбоновые кислоты		
$HOOC{-}COOH$	Этандиовая	Щавелевая
$HOOC{-}CH_2{-}COOH$	Пропандиовая	Малоновая
$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	Бутандиовая	Янтарная
	Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталевая
	Бензол-1,4-дикарбоновая	Терефталевая

При этом электронная плотность на атоме кислорода уменьшается и связь O–H становится слабее.

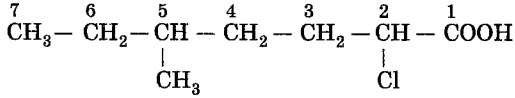


В свою очередь, группа OH «гасит» положительный заряд на группе CO, которая из-за этого теряет способность к реакциям присоединения, характерным для карбонильных соединений.

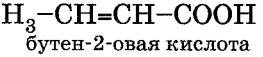
Здесь следует сделать важное замечание.
Карбоновые кислоты *не единственный* (хотя и самый многочисленный) *класс органических веществ, обладающих кислотными свойствами.* В § 24.3 уже отмечались кислотные свойства *фенолов*; слабые кислотные свойства имеет гетероциклическое соединение *пиррол* с пятичленным азотсодержащим циклом.
Очень сильными органическими кислотами являются *сульфокислоты* — соединения, содержащие сульфогруппу $-SO_3H$ (например, метансульфокислота CH_3SO_3H). Особенно важное значение имеют сульфокислоты ароматического ряда и их производные. Они служат промежуточными продуктами в синтезе многих органических веществ (см., например, получение фенолов из сульфокислот в § 24.3).

Номенклатура. В основе названий карбоновых кислот лежат названия соответствующих углеводородов. Наличие карбоксильной группы отражается суффиксом **-ов**, окончанием **-ая** и словом «кислота». Низшие карбоновые кислоты имеют тривиальные названия: муравьиная, уксусная, масляная и др. (см. табл. 26.1).

Углеводородную цепь нумеруют начиная с атома углерода карбоксильной группы, например:

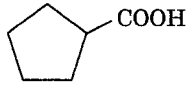


2-хлор-5-метилгептановая кислота



бутен-2-овая кислота

Часто карбоксильную группу рассматривают как заместитель в молекуле углеводорода. При этом в названии употребляют словосочетание «карбоновая кислота» и в нумерацию атомов углерода цепи атом углерода карбоксильной группы не включают.



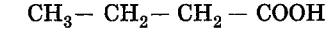
циклопентанкарбоновая кислота

Названия *ди*карбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-диов**, окончания **-ая** и слова «кислота», например этандиовая кислота (HOOC–COOH).

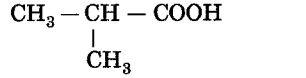
При рассмотрении карбоксильной группы как заместителя название двухосно́вной кислоты производят от названия углеводородного радикала с добавлением словосочетания «дикарбоновая кислота». Например, малоновую кислоту (HOOC–CH_2–COOH) называют метандикарбоновой кислотой.

Изомерия. У карбоновых кислот возможны следующие виды изомерии.

1. *Изомерия углеродной цепи* начинается с бутановой кислоты C_3H_7COOH, которая существует в виде двух изомеров.

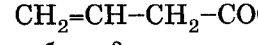


масляная (бутановая) кислота

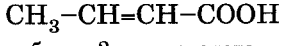


изомасляная (2-метилпропановая) кислота

2. *Изомерия положения кратной связи*, например:

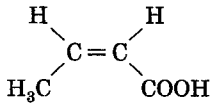


бутен-3-овая кислота (винилуксусная кислота)

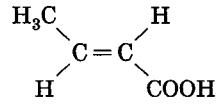


бутен-2-овая кислота (кротоновая кислота)

3. *цис–транс-Изомерия*, например:



цис-бутен-2-овая кислота



транс-бутен-2-овая кислота

4. *Межклассовая изомерия*. Кислота и сложный эфир, имеющие одинаковое число атомов углерода в молекуле, изомерны между собой, например масляной кислоте $CH_3CH_2CH_2COOH$ изомерны метиловый эфир пропановой кислоты $CH_3CH_2–C(O)–O–CH_3$ и этиловый эфир уксусной кислоты $CH_3–C(O)–O–CH_2CH_3$.

5. У *гетерофункциональных* кислот имеется *изомерия, связанная с положением функциональных групп*; например, существуют три изомера хлормасляной кислоты:

$CH_3–CH_2–CHCl–COOH$ — 2-хлорбутановая кислота

$CH_3–CHCl–CH_2–COOH$ — 3-хлорбутановая кислота

$CH_2Cl–CH_2–CH_2–COOH$ — 4-хлорбутановая кислота

Для гетерофункциональных кислот возможна также *оптическая изомерия* (см., например, оптические изомеры *молочной* кислоты в § 19.4 или *энантиомеры аминокислот* в § 30.1).

Физические свойства. Насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты образуют гомологический ряд, который характеризуется общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$. Низшие члены этого ряда при обычных условиях — жидкости с острым запахом, например этановая (уксусная) кислота имеет характерный запах уксуса. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость; при 17 °C она замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое получило название «*ледяная*» уксусная кислота. Средние представители этого гомологического ряда — вязкие, маслообразные жидкости; начиная с C_{10} — твердые вещества.

Кислоты, содержащие 1–3 атома углерода, неограниченно смешиваются с водой. При дальнейшем удлинении углеродного скелета растворимость монокарбоновых кислот уменьшается, *твердые высшие жирные кислоты в воде не растворяются*.

В жидком состоянии и в неводных растворах монокарбоновые кислоты существуют в виде димерных молекул, которые образуются за счет водородных связей (см. § 3.7). Димеризация объясняет гораздо более высокие температуры кипения карбоновых кислот по сравнению со спиртами и альдегидами с тем же числом атомов углерода; температуры плавления и кипения с увеличением молекулярной массы кислоты повышаются (табл. 26.2).

Таблица 26.2

Физические свойства карбоновых кислот

Название кислоты	Химическая формула	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Число двойных связей
Муравьиная (метановая)	HCOOH	8	101	0
Уксусная (этановая)	CH_3COOH	17	118	0
Пропионовая (пропановая)	CH_3CH_2COOH	−22	141	0
Акриловая (пропеновая)	$CH_2{=}CH{-}COOH$	12	141	1
Капроновая (гексановая)	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−2	205	0
Пальмитиновая (гексадекановая)	$C_{15}H_{31}COOH$	64	215	0
Стеариновая (октадекановая)	$C_{17}H_{35}COOH$	70	232	0
Олеиновая (*цис*-октадецен-9-овая)	$C_{17}H_{33}COOH$	14	228	1
Линолевая (октадекадиен-9,12-овая)	$C_{17}H_{31}COOH$	−5	230	2
Линоленовая (октадекатриен-9,12,15-овая)	$C_{17}H_{29}COOH$	−11	230	3
Бензойная (бензолкарбоновая)	C_6H_5COOH	122	249	0
Щавелевая (этандиовая)	HOOC–COOH	190		0

При одной и той же длине углеводородного радикала температуры плавления и кипения зависят от наличия кратных связей; с увеличением числа кратных связей в молекуле температуры плавления и кипения уменьшаются (см. табл. 26.2). Как правило, ненасыщенные кислоты при комнатной температуре — жидкости.

Все дикарбоновые и ароматические кислоты при комнатной температуре — кристаллические вещества.

§ 26.2. Получение и химические свойства карбоновых кислот

Способы получения. 1. *Окисление первичных спиртов* — общий способ получения карбоновых кислот. В качестве окислителей применяют $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} R{-}CH{=}O \xrightarrow{[O]} R{-}C(O){-}OH$$

2. Другой общий способ — *гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода*. Образующиеся спирты, содержащие три группы OH у одного

атома углерода, неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:

$$R\text{–}CCl_3 \xrightarrow[-3NaCl]{3NaOH} [R\text{–}C(OH)_3] \longrightarrow R\text{–}COOH + H_2O$$

3. *Получение* карбоновых кислот из *цианидов* (*нитрилов*) — важный метод органического синтеза, позволяющий наращивать углеродную цепь. Дополнительный атом углерода вводят в молекулу, используя реакцию замещения галогена на цианогруппу, например:

$$CH_3\text{–}Br + NaCN \longrightarrow CH_3\text{–}CN + NaBr$$

Образующийся нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил, или метилцианид) при нагревании гидролизуется с образованием ацетата аммония.

$$CH_3CN + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COONH_4$$

При подкислении раствора выделяется кислота, в которой углеродная цепь содержит на один атом углерода больше, чем исходный галогеноуглеводород.

$$CH_3COONH_4 + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NH_4Cl$$

4. *Использование реактива Гриньяра* по схеме:

$$R\text{–}MgBr + CO_2 \rightarrow R\text{–}COO\text{–}MgBr \xrightarrow{H_2O} R\text{–}COOH + Mg(OH)Br$$

5. *Гидролиз сложных эфиров* (см. гл. 27):

$$R\text{–}COOR' + KOH \longrightarrow R\text{–}COOK + R'OH$$

$$R\text{–}COOK + HCl \longrightarrow R\text{–}COOH + KCl$$

6. *Гидролиз ангидридов кислот*:

$$(RCO)_2O + H_2O \longrightarrow 2RCOOH$$

7. *Некоторые кислоты* получают **специальными методами.**

Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода(II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой.

$$NaOH + CO \xrightarrow{200\,^\circ C,\ p} HCOONa \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH$$

Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха.

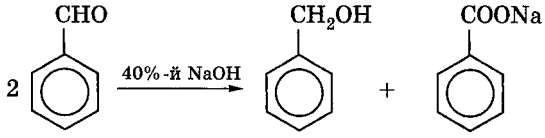
$$2C_4H_{10} + 5O_2 \longrightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Для получения *бензойной кислоты* можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия.

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$

Бензойную кислоту также можно получить из бензальдегида по *реакции Канниццаро*. В этой реакции бензальдегид обрабатывают 40–60%-м раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. Одновременное окисление и восстановление приводят к образованию бензоата натрия и бензилового спирта.



Химические свойства. Карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, поскольку атом водорода в карбоксильной группе обладает повышенной подвижностью благодаря влиянию группы CO (см. выше). В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют:

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+$$

Это равновесие обычно сдвинуто влево; *карбоновые кислоты — слабые кислоты*, например константа диссоциации уксусной кислоты $K_a = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$.

На кислотность карбоновой кислоты сильно влияет наличие заместителей. Такие заместители, как хлор или фенильный радикал, оттягивают на себя электронную плотность и, следовательно, вызывают отрицательный индуктивный эффект ($-I$). Оттягивание электронной плотности от карбоксильного атома водорода приводит к увеличению кислотности карбоновой кислоты. Другие заместители, обладающие электронодонорными свойствами, например алкильные группы, создают положительный индуктивный эффект ($+I$), поэтому их присутствие в молекуле понижает кислотность. Влияние заместителей на кислотность карбоновых кислот наглядно проявляется в значениях констант диссоциации K_a (таблица 26.3). На силу кислоты оказывает влияние также наличие сопряженной с группой COOH кратной связи (табл. 26.3).

Дикарбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем одноосно́вные; причина этого — взаимное влияние атомов в молекулах.

1. *Образование солей.* Карбоновые кислоты обладают всеми свойствами обычных кислот. Они реагируют с активными металлами, осно́вными оксидами, основаниями и солями слабых кислот.

$$2RCOOH + Mg \longrightarrow (RCOO)_2Mg + H_2$$

$$2RCOOH + CaO \longrightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O$$

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

Таблица 26.3

Константы диссоциации карбоновых кислот при 25 °С

Карбоновая кислота	Формула	K_a
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
Масляная	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Кротоновая	$CH_3–CH=CH–COOH$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$
Винилуксусная	$CH_2=CH–CH_2COOH$	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$
Акриловая	$CH_2=CH–COOH$	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	C_6H_5COOH	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	$HCOOH$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Тетроновая	$CH_3–C\equiv C–COOH$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$
Щавелевая	$HOOC–COOH$	$5{,}9 \cdot 10^{-2}$
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$

Карбоновые кислоты — слабые кислоты, поэтому сильные неорганические кислоты вытесняют их из солей.

$$CH_3COONa + HCl \longrightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизованы.

$$CH_3COOK + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + KOH$$

Кальциевые (а также магниевые и бариевые) соли насыщенных карбоновых кислот используют для получения кетонов в лабораторных условиях:

$$(CH_3COO)_2Ca\,(тв.) \xrightarrow{t} CaCO_3 + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

$$(C_2H_5COO)_2Ba\,(тв.) \xrightarrow{t} BaCO_3 + CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$$

Исключение составляют формиаты, при прокаливании которых образуется формальдегид (см. § 26.3).

Отличие карбоновых кислот от неорганических кислот заключается в возможности образования функциональных производных.

2. *Образование функциональных производных карбоновых кислот.* При замещении группы ОН в карбоновых кислотах различными группами (X) образуются функциональные производные кислот,

имеющие общую формулу R–C(O)–X (табл. 26.4); здесь R обозначает алкильную либо арильную группу. Хотя *нитрилы* имеют другую общую формулу (R–CN), обычно их также рассматривают как производные карбоновых кислот, поскольку они могут быть получены из этих кислот.

Хлорангидриды карбоновых кислот получают действием пентахлорида фосфора(V) на кислоты.

$$R\text{–}CO\text{–}OH + PCl_5 \longrightarrow R\text{–}CO\text{–}Cl + POCl_3 + HCl$$

Ангидриды образуются из карбоновых кислот при действии водоотнимающих средств.

$$2R\text{–}CO\text{–}OH + P_2O_5 \longrightarrow (R\text{–}CO)_2O + 2HPO_3$$

Сложные эфиры образуются при нагревании кислоты со спиртом в присутствии серной кислоты (*обратимая* реакция этерификации).

$$R\text{–}CO\text{–}OH + H\text{–}OR' \overset{H_2SO_4}{\rightleftarrows} R\text{–}CO\text{–}OR' + H_2O$$

Механизм реакции этерификации установлен методом «меченых атомов» (см. уравнение (2.11) в § 2.4).

Сложные эфиры можно также получить при взаимодействии хлорангидридов кислот и алкоголятов щелочных металлов.

$$R\text{–}C(O)\text{–}Cl + Na\text{–}O\text{–}R' \longrightarrow R\text{–}C(O)\text{–}OR' + NaCl$$

Реакции хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком приводят к образованию *амидов*.

$$CH_3\text{–}C(O)\text{–}Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3\text{–}C(O)\text{–}NH_2 + NH_4Cl$$

Кроме того, амиды могут быть получены при нагревании аммониевых солей карбоновых кислот.

$$CH_3\text{–}COONH_4 \xrightarrow{t} CH_3\text{–}C(O)\text{–}NH_2 + H_2O$$

При нагревании амидов в присутствии водоотнимающих средств они дегидратируются с образованием *нитрилов*.

$$CH_3\text{–}C(O)\text{–}NH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3\text{–}C{\equiv}N + H_2O$$

Функциональные производные низших кислот — летучие жидкости (за исключением амидов, которые при обычных условиях — твердые вещества). Все они гидролизуются с образованием исходной кислоты.

$$R\text{–}C(O)\text{–}X + H_2O \longrightarrow R\text{–}COOH + HX$$

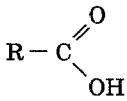
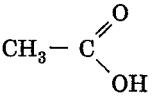
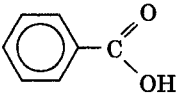
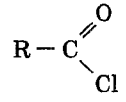
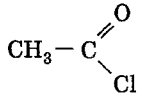
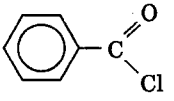
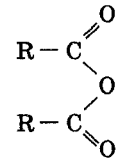
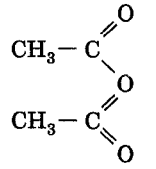
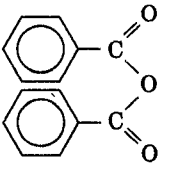
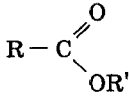
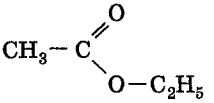
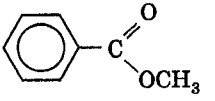
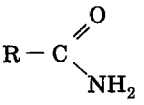
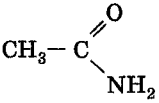
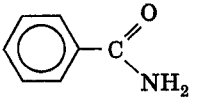
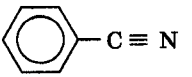
В кислой среде эти реакции могут быть обратимы. Гидролиз в щелочной среде необратим и приводит к образованию солей карбоновых кислот, например:

$$R\text{–}COOR' + NaOH \longrightarrow R\text{–}COONa + R'OH$$

Гидролиз нитрилов см. в начале § 26.2.

Таблица 26.4

Производные карбоновых кислот

Соединение	Примеры	
Кислота 	 Этановая (уксусная) кислота	 Бензойная кислота
Хлорангидрид кислоты 	 Этаноилхлорид (ацетилхлорид)	 Бензоилхлорид
Ангидрид кислоты 	 Этановый (уксусный) ангидрид	 Бензойный ангидрид
Сложный эфир 	 Этилэтаноат (этилацетат)	 Метилбензоат
Амид 	 Этанамид (ацетамид)	 Бензамид
Нитрил $R-C\equiv N$	$CH_3-C\equiv N$ Этаннитрил (ацетонитрил)	 Бензонитрил

3. Некоторые свойства карбоновых кислот обусловлены наличием углеводородного радикала. Так, при действии галогенов на кислоты в присутствии красного фосфора образуются галогензамещенные кислоты, причем на галоген замещается атом водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α-атоме).

$$CH_3–CH_2–COOH + Br_2 \xrightarrow{P_{кр}} CH_3–CHBr–COOH + HBr$$

Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям *присоединения.*

$$CH_2=CH–COOH + H_2 \longrightarrow CH_3–CH_2–COOH$$
$$CH_2=CH–COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl–CHCl–COOH$$
$$CH_2=CH–COOH + HCl \longrightarrow CH_2Cl–CH_2–COOH$$
$$CH_2=CH–COOH + H_2O \longrightarrow HO–CH_2–CH_2–COOH$$

Две последние реакции протекают *против* правила Марковникова.

Непредельные карбоновые кислоты и их производные способны к реакциям *полимеризации.*

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

4. *Окислительно-восстановительные реакции* карбоновых кислот.

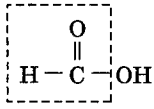
Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды.

$$CH_3COOH \xrightarrow{2[H]} CH_3CHO + H_2O$$
$$CH_3COOH \xrightarrow{4[H]} CH_3CH_2OH + H_2O$$
$$CH_3COOH \xrightarrow{6[H]} C_2H_6 + 2H_2O$$

Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот. *Исключение — муравьиная кислота*:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_{4\,(конц)}} CO + H_2O$$

Муравьиная кислота HCOOH отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа.



Муравьиная кислота — сильный восстановитель и легко окисляется до CO_2. Она дает реакцию «серебряного зеркала»:

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow 2Ag + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

или в упрощенном виде:

$$HCOOH + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} 2Ag + CO_2 + H_2O$$

Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором.

$$HCOOH + Cl_2 \longrightarrow CO_2 + 2HCl$$

В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до углекислого газа и воды.

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

5. Реакции *декарбоксилирования*. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи С–С декарбоксилируются с трудом и только при нагревании, для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью.

$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{t} CH_4 + Na_2CO_3$$

Электронодонорные заместители в углеводородном радикале способствуют реакции декарбоксилирования.

$$CCl_3COOH \xrightarrow{70\,^\circ C} CHCl_3 + CO_2$$

Двухосно́вные карбоновые кислоты легко отщепляют CO_2 при нагревании.

$$HOOC{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{t} CH_3COOH + CO_2$$

В случае простейшей двухосно́вной кислоты — щавелевой кислоты — даже небольшое нагревание с концентрированной серной кислотой приводит к разложению до оксидов углерода.

$$HOOCCOOH \xrightarrow[t]{H_2SO_{4(конц)}} CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O$$

§ 26.3. Некоторые представители карбоновых кислот

Насыщенные кислоты. *Муравьиная кислота* HCOOH. Название связано с тем, что кислота содержится в выделениях муравьев. Широко применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. Используются также соли муравьиной кислоты. Так, при прокаливании формиата кальция или бария образуются карбонат и муравьиный альдегид.

$$Ca(HCOO)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 + H_2C{=}O$$

Уксусная кислота CH_3COOH. Известна с глубокой древности, ее 5–10% растворы («столовый уксус») используют как вкусовую приправу и консервант. Консервирующее действие кислоты связано с подавлением развития гнилостных бактерий и плесневых грибков. Для пищевых целей уксусную кислоту получают ферментативным брожением винного спирта.

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{\text{фермент}} CH_3COOH + H_2O$$

Основную часть производимой уксусной кислоты используют для производства искусственных волокон на основе целлюлозы.

Пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ *и стеариновая* $C_{17}H_{35}COOH$ *кислоты* входят в состав животных жиров и растительных масел. Натриевые и калиевые соли этих кислот входят в состав мыла.

Щавелевая кислота HOOC–COOH. Широко распространена в растительном мире. В виде солей (оксалатов) содержится в листьях щавеля, кислицы, ревеня. Качественной реакцией для обнаружения щавелевой кислоты и ее солей служит образование нерастворимого оксалата кальция:

$$KOOC–COOK + CaCl_2 \longrightarrow Ca(COO)_2\downarrow + 2KCl$$

Применяется в текстильной и кожевенной промышленности.

Малоновая кислота $HOOC–CH_2–COOH$. Содержится в виде кальциевой соли в соке сахарной свеклы. Широко используется в фармацевтической промышленности.

Янтарная кислота $HOOC–CH_2–CH_2–COOH$ своим названием обязана тому, что содержится в янтаре (впервые выделена при сухой перегонке янтаря в XVI в.). Применяется в фармацевтической и текстильной промышленности, а также в производстве инсектицидов, смол, фотоматериалов.

Ненасыщенные кислоты. Характерная особенность простейших карбоновых ненасыщенных кислот *акриловой* и *метакриловой* ($CH_2=C(CH_3)–COOH$) — склонность к полимеризации. При полимеризации эфиров или нитрилов этих кислот получают ценные вещества, в частности полиакрилонитрил — основа волокна нитрон, используемого для производства лечебного белья.

Жирные ненасыщенные кислоты. В природе наиболее распространена *олеиновая* кислота, которая содержится во многих растениях и организмах животных; она входит в состав оливкового масла (от которого и произошло ее название), а также свиного жира. Особенно нужно подчеркнуть роль *линолевой и линоленовой кислот* как соединений, незаменимых для человека (в организме они не могут быть синтезированы[1)] и должны поступать с пищей в количестве около 5 г в день). По этой причине эти жирные кислоты называют *незаменимыми*. Линолевая и линоленовая кислоты содержатся в основном в растительных маслах. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина — одного из факторов развития атеросклероза.

[1)] Установлено, что насыщенные жирные кислоты, в отличие от некоторых ненасыщенных, могут синтезироваться в организме из уксусной кислоты ферментативным путем.

Ароматические кислоты. *Бензойная кислота* широко распространена в природе; она содержится в различных растительных смолах, ягодах клюквы, брусники, черники; применение: в фармацевтической промышленности, для синтеза душистых веществ и красителей, а также в качестве консерванта для пищевых продуктов. *Фталевые* кислоты находят широкое применение в производстве высокомолекулярных соединений.

Гетерофункциональные кислоты. Из них самые важные — *аминокислоты*; см. главу 30.

Другой важный класс — *гидроксикислоты*; самые известные — *молочная*, *яблочная* (гидроксибутандиовая), *лимонная* (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая) и *салициловая* (2-гидроксибензойная). Все эти кислоты широко применяют в фармацевтической и пищевой промышленности.

Задачи с решениями

Задача 156. Каким образом можно осуществить реакции: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

Решение. Уксусная кислота — слабая кислота, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов.

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

Уксусная кислота на свету реагирует с хлором.

$$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCOOH + HCl$$

Задача 157. Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

Решение. $CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2COOH$.

В молекуле пропионовой кислоты содержатся три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два. Дополнительный атом углерода можно ввести в молекулу, используя реакцию замещения с цианидом калия.

$$CH_3CH_2Br + KCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + KBr$$

В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуется при нагревании с образованием пропионата аммония.

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COONH_4$$

Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту.

$$CH_3CH_2COONH_4 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2COOH + NH_4Cl$$

Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений:

$$C_2H_5Br \xrightarrow{Mg} C_2H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} C_2H_5COOMgBr \xrightarrow{H_2O} C_2H_5COOH$$

Задача 158. Раствор смеси муравьиной и уксусной кислот вступил в реакцию с 0,77 г магния. Продукты сгорания такого же количества смеси пропустили через трубку с безводным сульфатом меди(II). Масса трубки увеличилась на 1,8 г. Вычислите молярное соотношение кислот в исходном растворе.

Решение. Напишем уравнения реакций:

$$Mg + 2HCOOH \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2$$
$$Mg + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$$
$$2HCOOH + O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Пусть в растворе было x моль HCOOH и y моль CH_3COOH, тогда в реакции с кислотами вступило $(x/2 + y/2)$ моль Mg: $x/2 + y/2 = 0{,}77/24 = 0{,}032$.

В реакциях сгорания образовалось $(x + 2y)$ моль воды, которая поглотилась безводным $CuSO_4$:

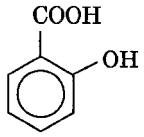
$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Количество воды: $(x + 2y) = 1{,}8/18 = 0{,}10$. Решая систему двух уравнений для x и y, находим: $x = 0{,}028$, $y = 0{,}036$. Молярное соотношение кислот в растворе: $\nu(HCOOH) : \nu(CH_3COOH) = x : y = 0{,}028 : 0{,}036 = 7 : 9$.

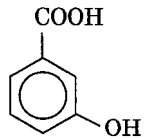
Ответ. $\nu(HCOOH) : \nu(CH_3COOH) = 7 : 9$.

Задача 159. Соединение А состава $C_7H_6O_3$ образует при взаимодействии с избытком гидроксида натрия и гидрокарбоната натрия продукты состава $C_7H_4Na_2O_3$ и $C_7H_5NaO_3$ соответственно. В реакции с метанолом в присутствии серной кислоты вещество А превращается в соединение состава $C_8H_8O_3$. Напишите возможные структурные формулы соединения А и уравнения реакций.

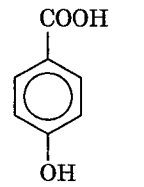
Решение. При действии NaOH два атома H заместились на атомы Na, а при действии $NaHCO_3$ заместился только один атом H. Это означает, что в состав соединения А входит карбоксильная группа COOH (она реагирует и с NaOH, и с $NaHCO_3$) и гидроксильная группа OH, связанная с бензольным кольцом (она реагирует только с NaOH). Согласно молекулярной формуле $C_7H_6O_3$, других заместителей в бензольном кольце, кроме групп OH и COOH, нет. Возможны три изомера с двумя заместителями в бензольном кольце:



2-гидроксибензойная (салициловая) кислота

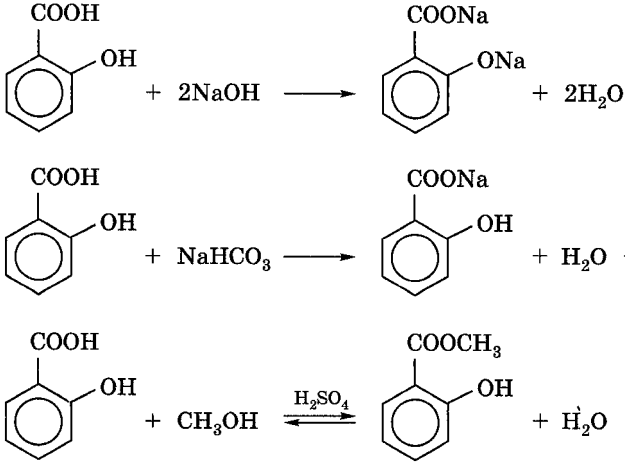


3-гидроксибензойная кислота



4-гидроксибензойная кислота

Уравнения реакций (на примере салициловой кислоты):



Ответ. Соединение А — любая из трех гидроксибензойных кислот.

Задача 160. Напишите схему превращений, с помощью которой из 3,3,3-трихлорпропена можно получить 3-гидроксипропановую кислоту. Укажите условия проведения реакций.

Решение. Хлороводород присоединяется к 3,3,3-трихлорпропену против правила Марковникова благодаря $-I$-эффекту группы CCl_3.

$$CCl_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH_2Cl$$

Гидролиз образующегося тетрахлорпроизводного водным раствором KOH дает (после подкисления) гидроксикислоту.

$$CCl_3CH_2CH_2Cl + 4KOH \rightarrow HOOCCH_2CH_2OH + 4KCl + H_2O$$

Задача 161. Уксусную кислоту массой 5,40 г поместили в сосуд объемом 4,50 л и нагрели до температуры 200 °C. Давление паров при этом составило 43,7 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

Решение. В парах уксусная кислота находится частично в виде димеров, а частично — в виде отдельных молекул.

$$\underset{x\text{ моль}}{2CH_3COOH} \rightarrow \underset{x/2\text{ моль}}{(CH_3COOH)_2}$$

Исходное количество уксусной кислоты:

$$\nu(CH_3COOH) = m/M = 5{,}4/60 = 0{,}09 \text{ моль}$$

Пусть в реакцию димеризации вступило x моль CH_3COOH, тогда образовалось $x/2$ моль димера $(CH_3COOH)_2$ и осталось $(0{,}09 - x)$ моль CH_3COOH.

Общее количество веществ в газовой фазе:

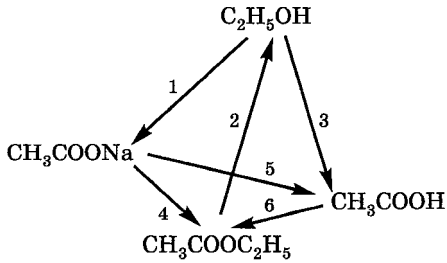
$$\nu = pV/(RT) = 43{,}7 \cdot 4{,}50 \,/\, (8{,}31 \cdot 473) = 0{,}05 = x/2 + (0{,}09 - x)$$

Откуда $x = 0{,}08$ моль. Число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе:

$$N[(CH_3COOH)_2] = \nu \cdot N_A = (0{,}08/2) \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 2{,}408 \cdot 10^{22}$$

Ответ. $2{,}408 \cdot 10^{22}$ молекул $(CH_3COOH)_2$.

Задача 162. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Решение. 1) Этанол окисляется до ацетата натрия хроматом натрия в щелочном растворе.

$$3C_2H_5OH + 4Na_2CrO_4 + 7NaOH + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3CH_3COONa + 4Na_3[Cr(OH)_6]$$

2) Этилацетат гидролизуется под действием щелочей.

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

3) Этанол окисляется до уксусной кислоты перманганатом калия в кислом растворе.

$$5C_2H_5OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$$

4) Этилацетат можно получить из ацетата натрия действием этилиодида.

$$CH_3COONa + C_2H_5I \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + NaI$$

5) Уксусная кислота — слабая кислота, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов.

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$$

6) Сложный эфир образуется при нагревании уксусной кислоты с этанолом в присутствии серной кислоты.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{t,\ H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Задачи для самостоятельного решения

1096. Составьте формулу предельной одноосно́вной карбоновой кислоты, содержащей в молекуле восемь атомов водорода.

1097. Напишите формулу кислоты, у которой число атомов водорода не равно ее основности.

1098. Напишите одну из возможных структурных формул органической кислоты, имеющей в молекуле фенильный радикал, если известно, что общее число атомов водорода в молекуле равно 10.

1099. Напишите структурные формулы всех соединений состава $C_3H_6O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1100. Напишите структурную формулу простейшей одноосно́вной карбоновой кислоты, которая может существовать в виде двух оптических изомеров. Назовите это соединение.

1101. Напишите структурные формулы всех предельных монокарбоновых кислот состава $C_7H_{14}O_2$, содержащих в главной цепи шесть атомов углерода. Назовите кислоты по систематической номенклатуре.

1102. Какая из кислот более сильная — уксусная или хлоруксусная? Ответ поясните.

1103. Вещества А и В вступают между собой в реакцию этерификации. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из вещества А можно получить вещество В.

1104. При окислении каких первичных спиртов можно получить следующие кислоты: а) изовалериановую, б) 2,3-диметилбутановую?

1105. Напишите не менее трех уравнений реакций, в результате которых может быть получена уксусная кислота. Укажите необходимые условия протекания реакций.

1106. Почему мыло теряет моющие свойства при использовании его в кислой среде?

1107. Напишите уравнение реакции взаимодействия пальмитата натрия с водным раствором серной кислоты.

1108. Как можно доказать присутствие муравьиной кислоты в уксусной кислоте?

1109. Напишите уравнение реакции гидролиза ангидрида пропионовой кислоты. Укажите условия.

1110. Предложите химический способ очистки этанола от примеси уксусной кислоты. Напишите уравнение реакции.

1111. Приведите пример органического соединения, которое может реагировать и с магнием, и с гидроксидом натрия, и с этанолом. Напишите уравнения реакций.

1112. На основании теории строения органических соединений предскажите химические свойства пропеновой кислоты. Напишите уравнения реакций.

1113. Какие вещества из перечисленных могут вступать попарно в реакции: метанол, уксусная кислота, гидроксид натрия, соляная кислота? Напишите уравнения реакций и укажите условия, в которых они протекают.

1114. Напишите формулы двух одноосно́вных кислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая нет.

1115. Какой объем 70%-й уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

1116. Какой объем бутана (н. у.) теоретически необходим для получения 30 кг уксусной кислоты?

1117. Расположите в ряд по увеличению степени диссоциации следующие соединения:
а) CH_3COOH, $HCOOH$;
б) CCl_3COOH, $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$;
в) CH_3COOH, $BrCH_2COOH$, $ClCH_2COOH$.

1118. Напишите структурные формулы всех предельных дикарбоновых кислот состава $C_5H_8O_4$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1119. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда молочной (2-гидроксипропановой) кислоты. Напишите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 12 атомов водорода в молекуле.

1120. Какие соединения образуются при действии энергичных окислителей (например, хромовой смеси) на изомерные алкены состава C_4H_8? Напишите схемы реакций.

1121. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие кислоты: уксусная, муравьиная, масляная, бензойная, триметилуксусная.

1122. Кислородсодержащее соединение А имеет кислую реакцию водного раствора; оно реагирует со спиртами с образованием не растворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Напишите простейшую формулу, отвечающую соединению А, и уравнения всех реакций.

1123. Напишите структурные формулы двух ближайших гомологов щавелевой кислоты и назовите их. Какая из этих трех дикарбоновых кислот самая сильная?

1124. Легко полимеризующееся вещество А состава $C_3H_4O_2$ в реакции с гидроксидом бария образует соединение состава $C_6H_6BaO_4$, с бромоводородом — $C_3H_5BrO_2$, с этанолом в кислой среде — $C_5H_8O_2$. Напишите структурную формулу вещества А и уравнения реакций.

1125. Среди изомеров состава $C_3H_4O_2$ выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава $C_3H_2O_4Ca$.

1126. Среди изомеров состава $C_3H_5O_2Cl$ выберите такой, из которого можно получить соединение состава $C_3H_8NO_2Cl$.

1127. Напишите одну из возможных структур соединения А состава $C_5H_8O_2$, реакция которого с насыщенным раствором гидрокарбоната калия сопровождается выделением газа. Соединение А обесцвечивает бромную воду и реагирует с водородом в присутствии никелевого катализатора, превращаясь в соединение состава $C_5H_{10}O_2$. Напишите схемы упомянутых реакций.

1128. При окислении углеводорода А образуется соединение В в количестве вдвое большем по сравнению с веществом А. При взаимодействии В с магнием образуются вещество С и водород. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

1129. Соединение А, широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества А соляной кислотой выпадает осадок В, а при обработке такого же раствора А раствором бромида кальция образуется осадок С. Напишите формулы А, В, С и уравнения реакций.

1130. В трех пробирках находятся три водных раствора: муравьиной кислоты, этанола и соляной кислоты. Как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится? Напишите уравнения реакций.

1131. Напишите одну из возможных структурных формул соединения А состава $C_4H_4O_4$, которое взаимодействует с этанолом в присутствии серной кислоты с образованием соединения состава $C_8H_{12}O_4$. При взаимодействии А с бромом в тетрахлорметане образуется вещество $C_4H_4Br_2O_4$. При окислении водным раствором перманганата калия вещество А превращается в соединение состава $C_4H_6O_6$. Напишите уравнения упомянутых реакций.

1132. Напишите два уравнения реакций с участием коричной (3-фенилпропеновой) кислоты.

1133. Водный раствор стеарата калия массой 150 г с массовой долей растворенного вещества 6% обработали 100 мл 0,2 М соляной кислоты. Вычислите массу образовавшегося осадка.

1134. К 50 г 6%-го раствора стеарата калия добавили 20 г 1%-го раствора серной кислоты. Будет ли выделяться газ при добавле-

нии карбоната натрия к отделенному водному раствору? Ответ подтвердите расчетами.

1135. Какой объем 10%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) потребуется для нейтрализации смеси, состоящей из 1 г уксусной кислоты и 1 г муравьиной кислоты?

1136. При окислении 400 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.

1137. 37 г неизвестной предельной одноосно́вной органической кислоты нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду получено 50 г осадка. Какая кислота была взята? Каков объем выделившегося газа (н. у.)?

1138. При сплавлении натриевой соли одноосно́вной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н. у.) газообразного органического соединения, которое при нормальных условиях имеет плотность 1,965 г/л. Определите, сколько граммов соли вступило в реакцию. Какой газ выделился?

1139. 1 моль органической кислоты может присоединить 1 моль брома. При полном сгорании некоторого количества этой кислоты образовалось 15,84 г оксида углерода(IV) и 6,12 г воды. Установите возможную формулу исходной кислоты.

1140. При обработке эквимолярной смеси предельной кислоты и первичного одноатомного спирта, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, избытком гидрокарбоната натрия выделился углекислый газ, объем которого в 6 раз меньше объема углекислого газа, полученного при сожжении такого же количества смеси. Какие вещества находятся в смеси? Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

1141. Напишите уравнения реакций получения изовалериановой кислоты:

а) окислением первичного спирта;

б) окислением альдегида;

в) из алкилгалогенида;

г) гидролизом сложного эфира;

д) гидролизом ангидрида кислоты;

е) с помощью магнийорганических соединений.

1142. Напишите схему превращенияй, с помощью которой из акриловой (пропеновой) кислоты можно получить малоновую (1,3-пропандиовую) кислоту. Укажите условия проведения реакций.

1143. Напишите схему превращения 1,2-дихлорэтана в янтарную (1,4-бутандиовую) кислоту. Укажите условия проведения реакций.

1144. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{свет}]{3Cl_2} A \xrightarrow{H_2O} B \xrightarrow[H^+]{CH_3OH} C \xrightarrow{KOH} D.$$

1145. Обсудите возможность взаимодействия между следующими веществами.

а) Муравьиная кислота и хлор.

б) Пропеновая кислота и хлор.

в) Акриловая кислота и перманганат калия.

г) Аммиак и уксусная кислота.

д) Аммиак и метилформиат.

Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

1146. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,\ H^+} A \xrightarrow{H_2,\ Ni} B \xrightarrow{HBr} C \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} D \xrightarrow[H^+]{CO_2}$$

$$\longrightarrow E \xrightarrow{NH_3,\ H_2O} F \xrightarrow{HCl} E \xrightarrow{Cl_2,\ P_{кр}} G.$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1147. Напишите уравнения реакций, соответствующие последовательности превращений:

$$C_3H_8 \xrightarrow[\text{свет}]{Br_2} A \xrightarrow[\text{эфир}]{Mg} B \xrightarrow[H^+]{CH_2O} C \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} D \xrightarrow{PCl_5}$$

$$\longrightarrow E \xrightarrow[\text{пиридин}]{C_2H_5OH} F \xrightarrow{NaOH} G \xrightarrow{CH_3I} H$$

Определите неизвестные соединения и напишите их структурные формулы.

1148. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

$$CH_2Br{-}CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{2KOH} A \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} B \xrightarrow[KCN]{HCN} C \xrightarrow[H^+]{2H_2O}$$

$$\longrightarrow D \xrightarrow[t]{H_2SO_4} E \xrightarrow{HBr} F$$

Назовите неизвестные вещества A – F и напишите их структурные формулы.

1149. Для нейтрализации 200 г водного раствора смеси муравьиной и уксусной кислот потребовалось 382 мл 10%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,1 г/мл). После упаривания нейтрального раствора получили остаток, масса которого равна 68,6 г. Определите состав исходного раствора (в % по массе).

1150. При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосно́вной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н. у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора

гидрокарбоната натрия — 1,12 л газа (н. у.). Определите строение органической кислоты и состав исходной смеси (в % по массе).

1151. 16 г раствора фенола и уксусной кислоты в диэтиловом эфире обработали избытком металлического натрия, при этом выделилось 493 мл газа (н. у.). Такое же количество раствора обработали избытком 5%-го раствора гидрокарбоната натрия; образовалось 269 мл газа (н. у.). Рассчитайте массовые доли веществ в растворе.

1152. Смесь глицерина и предельной одноосно́вной карбоновой кислоты общей массой 3,32 г может вступить в реакцию максимально с 2,73 г калия. Для проведения реакции этерификации с кислотой, выделенной из первоначальной смеси той же массы, потребовалось 2,96 г смеси бутанола-2 и 2-метилпропанола-1 (выход условно принять равным 100%). Установите формулу кислоты.

1153. Смешали равные массы 12%-го раствора уксусной кислоты, 16,8%-го раствора гидрокарбоната натрия и 18,9%-го раствора хлоруксусной кислоты. Полученный раствор упарили досуха. Определите состав остатка.

1154. На нейтрализацию 26,6 г смеси уксусной кислоты, ацетальдегида и этанола израсходовано 44,8 г 25%-го раствора гидроксида калия. При взаимодействии такого же количества смеси с избытком натрия выделилось 3,36 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1155. Уксусную кислоту массой 25 г растворили в воде и объем раствора довели до 1 л. Определите концентрацию ионов H^+ в полученном растворе, если константа диссоциации уксусной кислоты $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Изменением концентрации уксусной кислоты при диссоциации пренебречь.

1156. Для нейтрализации смеси пропилового спирта и пропионовой кислоты потребовалось 104 г 0,5 М раствора гидрокарбоната натрия (плотность 1,04 г/мл). Выделившийся при этом газ занимает в 18 раз меньший объем, чем тот же газ, образующийся при полном сгорании такого же количества исходной смеси. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

1157. Какая масса ароматического углеводорода состава C_8H_{10} потребуется для получения из него (при действии водного раствора перманганата калия и последующем подкислении) 9,76 г вещества состава $C_7H_6O_2$, если окисление протекает с выходом 80%? Определите строение исходного ароматического углеводорода и продукта его окисления. Напишите уравнение реакции.

1158. При нагревании 25,8 г смеси этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты получено 14,08 г сложного эфира. При полном сжигании исходной

смеси спирта и кислоты образовалось 23,4 мл воды. Найдите состав исходной смеси (в % по массе) и рассчитайте, с каким выходом протекала реакция этерификации.

1159. Для получения хлоруксусной кислоты было взято 75 г уксусной кислоты. Какая масса насыщенного раствора гидроксида кальция потребуется для нейтрализации продуктов реакции, прошедшей на 100%? Растворимость гидроксида кальция равна 0,165 г на 100 г воды.

1160. Для нейтрализации смеси двух соседних членов гомологического ряда двухосно́вных предельных карбоновых кислот потребовалось 333 мл 0,09 М раствора гидроксида бария, при этом образовалась смесь солей общей массой 7,31 г. Определите, какие вещества входили в состав смеси и в каких количествах.

1161. При обработке холодным раствором перманганата калия смеси двух соседних членов гомологического ряда одноосно́вных карбоновых кислот, имеющих одну кратную связь C=C, образовалось 0,06 моль оксида марганца(IV). Общая масса хлорпроизводных, образующихся при взаимодействии такого же количества такой же смеси с хлороводородом, составляет 11,87 г. Определите, какие вещества входили в состав смеси и в каком количестве.

1162. Уксусную кислоту массой 4,20 г поместили в сосуд объемом 5,70 л и нагрели до температуры 210 °C. Давление паров при этом составило 28,2 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

Глава 27

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

§ 27.1. Сложные эфиры

Среди функциональных производных карбоновых кислот (см. табл. 26.4) особое место занимают **сложные эфиры** — соединения, у которых атом водорода в карбоксильной группе заменен углеводородным радикалом. Общая формула сложных эфиров

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-R'$$

где R и R′ — углеводородные радикалы (в сложных эфирах муравьиной кислоты R — атом водорода).

Номенклатура и изомерия. Названия сложных эфиров составляют из названия углеводородного радикала и названия остатка карбоновой кислоты с суффиксом **-ат**, например:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

этилацетат

$$CH_3-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

метилбутен-2-оат

Часто сложные эфиры называют по тем остаткам кислот и спиртов, из которых они состоят. Так, рассмотренные выше сложные эфиры могут быть названы уксусноэтиловый эфир (или этановоэтиловый) и кротоновометиловый эфир.

Для сложных эфиров характерны три вида изомерии.

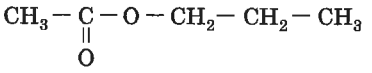
1. Изомерия *углеродной цепи* начинается по кислотному остатку с бутановой кислоты, по спиртовому остатку — с пропилового спирта, например:

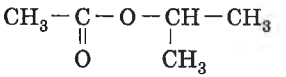
$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

метилбутират

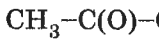
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

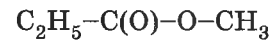
метилизобутират


пропилацетат

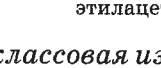

изопропилацетат

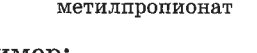
2. Изомерия *положения сложноэфирной группировки* –C(O)–O–. Этот вид изомерии начинается со сложных эфиров, в молекулах которых содержится не менее четырех атомов углерода, например:


этилацетат


метилпропионат

3. *Межклассовая изомерия*, например:


метилацетат


пропионовая кислота

Для сложных эфиров, содержащих остаток непредельной кислоты или непредельного спирта, возможны еще два вида изомерии: изомерия положения кратной связи и *цис–транс*-изомерия.

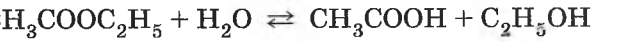
Физические свойства сложных эфиров. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и спиртов — это летучие, малорастворимые или практически не растворимые в воде жидкости; многие из них имеют *приятный запах*, например, у бутилбутирата запах ананаса, у изоамилацетата — груши и т. д.

Сложные эфиры имеют, как правило, более низкую температуру кипения, чем соответствующие кислоты. Например, стеариновая кислота кипит при 232 °C (при пониженном давлении $p = 15$ мм рт. ст.), а метилстеарат — при 215 °C (p = 15 мм рт. ст.). Объясняется это тем, что между молекулами сложных эфиров отсутствуют водородные связи.

Сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов — воскообразные вещества, не имеют запаха, нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях. Например, пчелиный воск представляет собой в основном мирицилпальмитат $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$.

Химические свойства сложных эфиров. 1. *Реакция гидролиза или омыления.*

Как уже было сказано выше (см. § 26.2), реакция *этерификации обратимая*, поэтому в присутствии кислот протекает обратная реакция, называемая *гидролизом*, в результате которой образуются исходные кислота и спирт.



Реакция гидролиза ускоряется под действием щелочей; в этом случае гидролиз необратим, так как карбоновая кислота со щелочью образует соль.

$$R{-}COOR' + H_2O \xrightarrow{OH^-} R{-}COOH + R'OH$$

$$R{-}COOH + NaOH \longrightarrow R{-}COONa + H_2O$$

2. *Реакция присоединения.*

Сложные эфиры, имеющие в составе непредельную кислоту или непредельный спирт, способны к реакциям присоединения. Например, при каталитическом гидрировании они присоединяют водород.

3. *Реакция восстановления.*

Восстановление сложных эфиров водородом приводит к образованию двух спиртов.

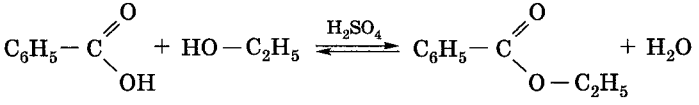
$$R'{-}COOR'' \xrightarrow{[H]} R'{-}CH_2{-}OH + R''OH$$

4. *Реакция образования амидов.*

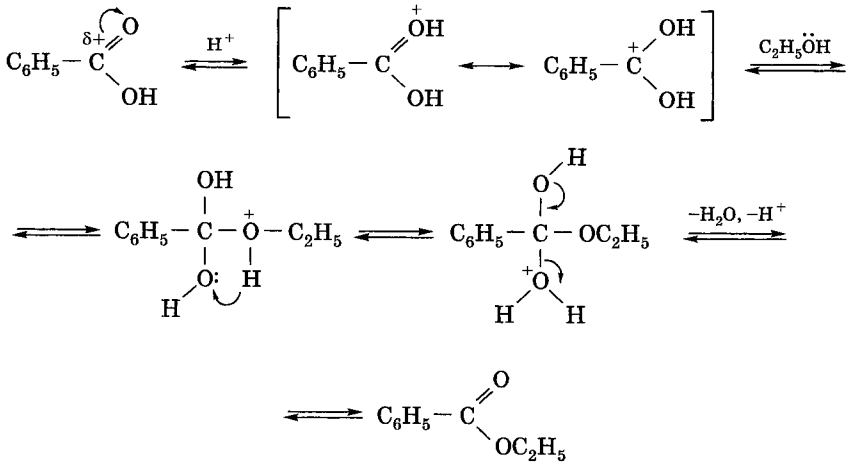
Под действием аммиака сложные эфиры превращаются в амиды кислот и спирты.

$$R'{-}CO{-}OR'' + NH_3 \longrightarrow R'{-}CO{-}NH_2 + R''OH$$

Механизм реакции этерификации. Выше уже подчеркивалось (§ 26.2), что образование сложных эфиров протекает в присутствии сильных неорганических кислот, например серной кислоты. Рассмотрим в качестве примера получение этилового эфира бензойной кислоты.



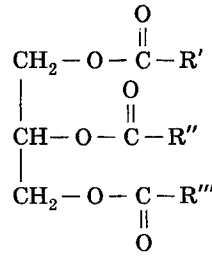
Каталитическое действие серной кислоты состоит в том, что она активирует молекулу карбоновой кислоты. Бензойная кислота протонируется по атому кислорода карбонильной группы (атом кислорода имеет неподеленную пару электронов, за счет которой присоединяется протон). Протонирование приводит к тому, что из частичного (дробного, < 1) положительного заряд на атоме углерода карбоксильной группы становится целочисленным единичным, увеличивается его электрофильность. Резонансные структуры (в квадратных скобках) показывают делокализацию положительного заряда в катионе. Молекула спирта за счет своей неподеленной пары электронов присоединяется к активированной молекуле кислоты. Протон от остатка спирта перемещается к гидроксильной группе, которая превращается при этом в «хорошую уходящую» группу H_2O. После этого отщепляется молекула воды с одновременным выбросом протона (происходит регенерация катализатора).



Реакция этерификации обратимая: в прямой реакции образуется сложный эфир, в обратной происходит его кислотный гидролиз. Чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять воду из реакционной смеси.

§ 27.2. Жиры и масла

Среди сложных эфиров особое место занимают природные эфиры — ***жиры*** и ***масла***, которые образованы трехатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами с неразветвленной углеродной цепью, содержащими четное число атомов углерода. Жиры входят в состав растительных и животных организмов и играют важную биологическую роль. Для живых организмов жиры служат одним из источников энергии, которая выделяется при окислении жиров. Общая формула жиров



где R′, R″, R‴ — углеводородные радикалы.

Жиры бывают простыми и смешанными. В состав простых жиров входят остатки одинаковых кислот (т. е. R′ = R″ = R‴), в состав смешанных — разных.

В состав жиров чаще всего входят следующие жирные кислоты:

Алкановые кислоты

Масляная кислота	$CH_3–(CH_2)_2–COOH$
Капроновая кислота	$CH_3–(CH_2)_4–COOH$
Каприловая кислота	$CH_3–(CH_2)_6–COOH$
Каприновая кислота	$CH_3–(CH_2)_8–COOH$
Лауриновая кислота	$CH_3–(CH_2)_{10}–COOH$
Миристиновая кислота	$CH_3–(CH_2)_{12}–COOH$
Пальмитиновая кислота	$CH_3–(CH_2)_{14}–COOH$
Стеариновая кислота	$CH_3–(CH_2)_{16}–COOH$
Арахиновая кислота	$CH_3–(CH_2)_{18}–COOH$

Алкеновые кислоты

Олеиновая кислота $CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$

Алкадиеновые кислоты

Линолевая кислота

$$CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$$

Алкатриеновые кислоты

Линоленовая кислота

$$CH_3–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$$

Природные жиры представляют собой смесь простых и смешанных жиров.

Физические свойства. По агрегатному состоянию при комнатной температуре жиры делят на жидкие и твердые. Агрегатное состояние жиров определяется природой жирных кислот. *Твердые* жиры, как правило, образованы предельными кислотами, *жидкие* жиры (их часто называют *маслами*) — непредельными. Температура плавления жира тем выше, чем больше в нем содержание предельных кислот. С удлинением углеводородного радикала температуры плавления жиров увеличиваются.

В состав животных жиров входят преимущественно насыщенные кислоты, в состав растительных — ненасыщенные. Поэтому животные жиры, как правило, твердые, а растительные масла — чаще всего жидкие.

Жиры растворяются в неполярных органических растворителях (углеводороды, их галогенпроизводные, диэтиловый эфир) и не растворяются в воде.

Химические свойства. 1. *Гидролиз*, или *омыление, жиров* происходит под действием воды (обратимо) или щелочей (необратимо).

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(O)-R' \\ | \\ CH-O-C(O)-R'' \\ | \\ CH_2-O-C(O)-R''' \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} R'COONa \\ R''COONa \\ R'''COONa \end{array} \qquad (27.1)$$

При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами* (см. ниже § 27.3).

2. *Гидрогенизацией жиров* называют процесс присоединения водорода по кратным связям остатков непредельных кислот, входящих в состав жиров. Благодаря этому остатки непредельных кислот превращаются в остатки предельных кислот, а жидкие жиры — в твердые.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(O)-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH-O-C(O)-C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-O-C(O)-C_{17}H_{33} \end{array} + 3H_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-C(O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-C(O)-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-C(O)-C_{17}H_{35} \end{array}$$

3. Растительные масла (жидкие жиры) содержат остатки олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, и, взаимодействуя с кислородом воздуха, они способны образовывать твердые пленки — «*сшитые полимеры*». Такие масла называют «высыхающими». Они служат основным компонентом натуральной олифы и масляных красок.

4. При длительном хранении под действием влаги, кислорода воздуха, света и тепла жиры приобретают неприятный запах и вкус. Этот процесс называется *прогорканием*. Неприятные запах и вкус обусловлены появлением в жирах продуктов их превращения: свободных жирных кислот, гидроксикислот, альдегидов и кетонов.

Жиры широко используются в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

§ 27.3. Мыла и моющие средства

Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот называют ***мылами***, так как они обладают хорошими моющими свойствами. Натриевые соли составляют основу твердых мыл, калиевые соли — жидких мыл. Мыла получают кипячением животного сала либо растительного масла с гидроксидом натрия и гидроксидом калия соответственно (см. уравнение реакции (27.1)); отсюда старинное название щелочного гидролиза жиров — *омыление*.

Очищающие (моющие) свойства мыла объясняются свойством растворимых солей высших жирных кислот оказывать *смачивающий эффект*, поскольку анионы мыла обладают сродством как к жирам, так и к воде. *Карбоксигруппа аниона гидрофильна* —

обладает сродством к воде. *Углеводородная цепь* жирной кислоты проявляет сродство к жирам; этот *гидрофобный* «хвост» молекулы мыла при контакте с жиром (например, масляным пятном) ориентируется определенным образом — происходит образование *мицелл*; таким образом возникает мыльная пена. Удаление мыльной пены с загрязненной поверхности достигается путем промывания водой (рис. 27.1).

В *жесткой* воде, содержащей большие количества ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, моющая способность мыла уменьшается, поскольку образуются нерастворимые кальциевые и магниевые соли, например:

$$2C_{17}H_{35}COO^- + 2Na^+ + Ca^{2+} + 2HCO_3^- \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + 2Na^+ + 2HCO_3^-$$

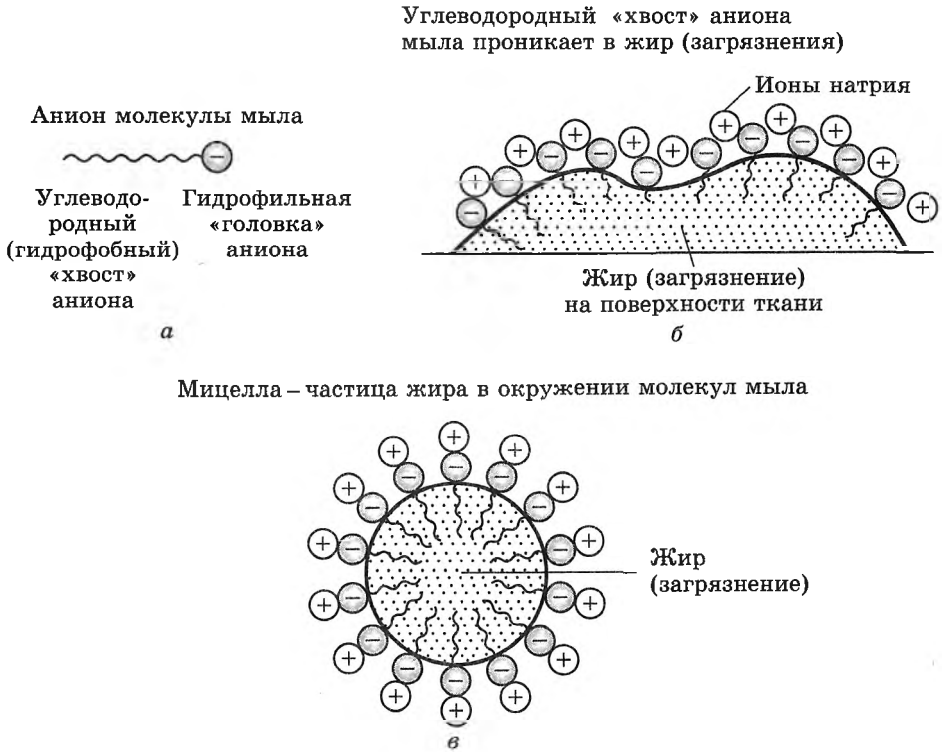
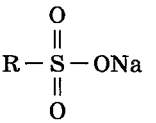
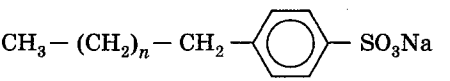


Рис. 27.1. Моющее действие мыла. Углеводородные «хвосты» анионов мыла (*а*) растворяются в жировом загрязнении (*б*). Это приводит к образованию мицелл (*в*), которые могут быть удалены с помощью воды

Поэтому в жесткой воде вместо пены образуются хлопья, и мыло расходуется бесполезно. Этого недостатка лишены *синтетические моющие средства* (детергенты), представляющие собой *натриевые соли сульфокислот* с общей формулой



Из синтетических моющих средств (детергентов) самые распространенные алкилбензолсульфонаты:



Правда, повсеместное использование синтетических детергентов (стиральных порошков) создает экологические проблемы, загрязняя природную среду. Типичный стиральный порошок содержит приблизительно 70% синтетического моющего средства и 30% неорганических фосфатов. Фосфаты связывают растворимые соли кальция, кроме того, они со сточными водами попадают в ручьи, реки, озера или океаны, где служат питательной средой для определенных водорослей; это приводит к сильному разрастанию водных растений, особенно в замкнутых водоемах, например в озерах. Зеленые растения поглощают кислород, содержащийся в воде, в результате чего происходит постепенная гибель водных растений и их разложение.

Задачи с решениями

Задача 163. Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $C_3H_6O_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н. у.) оксида углерода(IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль карбоновой кислоты.

Решение. Известно, что оксид углерода(IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава $C_3H_6O_2$ может быть только одна — пропионовая CH_3CH_2COOH.

$$C_2H_5COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_2H_5COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

По условию выделилось 22,4 л CO_2, что составляет 1 моль, поэтому кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений: $M(C_3H_6O_2) = 74$ г/моль, следовательно, 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль карбоновой кислоты; это был сложный эфир.

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH$$

Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3. Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат.

Поскольку в смеси было по 1 моль соединений с одинаковой молярной массой, их массовые доли равны и составляют 50%.

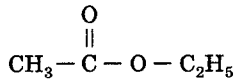
Ответ. 50% CH_3CH_2COOH, 50% CH_3COOCH_3.

Задача 164. Плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира получены два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду:

$$M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88 \text{ г/моль}$$

Откуда $n = 4$, т. е. эфир содержит четыре атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два. Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат.



Ответ. Этилацетат, $CH_3COOC_2H_5$.

Задача 165. При гидролизе сложного эфира, молярная масса которого равна 130 г/моль, образуются кислота А и спирт В. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66% серебра по массе. Спирт В не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

Решение. Сложный эфир имеет общую формулу RCOOR'. Известно, что серебряная соль кислоты, RCOOAg, содержит 59,66% серебра, следовательно, молярная масса соли равна:

$$M(RCOOAg) = M(Ag)/0{,}5966 = 181 \text{ г/моль}$$

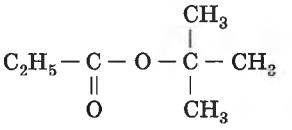
Откуда $M(R) = 181 - (12 + 2 \cdot 16 + 108) = 29$ г/моль. Этот радикал — этил C_2H_5, а сложный эфир был образован пропионовой кислотой: C_2H_5COOR'.

Молярная масса второго радикала:

$$M(R') = M(C_2H_5COOR') - M(C_2H_5COO) = 130 - 73 = 57 \text{ г/моль}$$

Этот радикал имеет молекулярную формулу C_4H_9. По условию спирт C_4H_9OH не окисляется $Na_2Cr_2O_7$ и легко реагирует с HCl, следовательно, это третичный спирт $(CH_3)_3COH$.

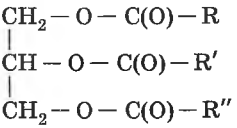
Таким образом, искомый эфир образован пропионовой кислотой и *трет*-бутиловым спиртом; это *трет*-бутилпропионат.



Ответ. *трет*-Бутилпропионат.

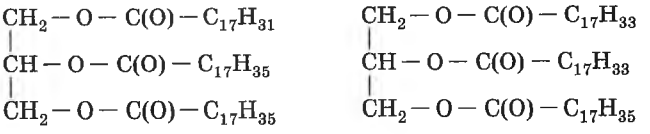
Задача 166. Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с иодом в соотношении 1:2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом углеродных атомов.

Решение. Общая формула жиров:



где R, R′, R″ — углеводородные радикалы, содержащие нечетное число атомов углерода (еще один атом из кислотного остатка входит в состав группы –C(O)–). На долю трех углеводородных радикалов приходится 57 – 6 = 51 атом углерода. Можно предположить, что каждый из радикалов содержит по 17 атомов углерода.

Поскольку одна молекула жира может присоединить две молекулы иода, на три радикала приходится две двойные связи или одна тройная. Если две двойные связи находятся в одном радикале, в состав жира входят остаток линолевой кислоты ($R = C_{17}H_{31}$) и два остатка стеариновой кислоты ($R' = R'' = C_{17}H_{35}$). Если две двойные связи находятся в разных радикалах, в состав жира входят два остатка олеиновой кислоты ($R = R' = C_{17}H_{33}$) и остаток стеариновой кислоты ($R'' = C_{17}H_{35}$). Возможные формулы жира:



Задача 167. Сложный эфир образован ароматической монокарбоновой кислотой и непредельным спиртом. Смесь, полученную при щелочном гидролизе 1,368 г этого эфира, обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 1,824 г осадка. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров, удовлетворяющих условию задачи.

Решение. Ключевая идея задачи состоит в том, что при гидролизе эфира образуется вещество, реагирующее с аммиачным раствором оксида серебра, т. е. альдегид или спирт с тройной связью в конце углеродной цепи. Альдегид образуется при изомеризации непредельных спиртов HO–CH=CH–R, в которых гидроксильная группа находится при двойной связи. Такие непредельные спирты не выделены, поскольку они быстро изомеризуются, однако существуют их простые и сложные эфиры, которые изомеризоваться не могут. Таким образом, уравнение реакции гидролиза имеет следующий вид:

$$\underset{0{,}00845\ \text{моль}}{R'–CO–O–CH=CH–R} + KOH \longrightarrow \underset{0{,}00845\ \text{моль}}{R'COOK} + O=CH–CH_2–R$$

где R′ — ароматический радикал C_nH_{2n-7}. Образующийся альдегид вступает в реакцию серебряного зеркала

$$\underset{0{,}00845\ \text{моль}}{RCH_2CH=O} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \underset{0{,}01689\ \text{моль}}{RCH_2COONH_4} + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

$\nu(Ag) = m/M = 1{,}824/108 = 0{,}01689$ моль

$\nu(RCH_2CH=O) = \nu(Ag)/2 = 0{,}00845$ моль

$\nu(R'–CO–O–CH=CH–R) = \nu(RCH_2CH=O) = 0{,}00845$ моль

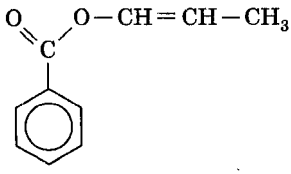
$M(R'–CO–O–CH=CH–R) = m/\nu = 1{,}368/0{,}00845 = 162$ г/моль

$M(R' + R) = 162 - M(CO–O–CH=CH) = 162 - 70 = 92$ г/моль

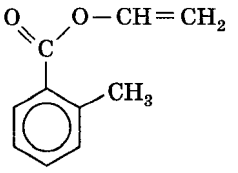
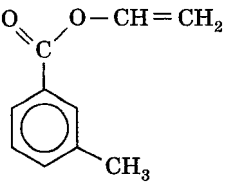
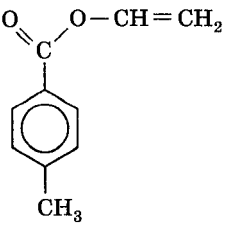
Если $R' = C_nH_{2n-7}$, а $R = C_mH_{2m+1}$, получаем уравнение

$$(12n + 2n - 7) + (12m + 2m + 1) = 92$$

Откуда $n + m = 7$, при этом $n \geq 6$ (ароматический радикал). Этому условию удовлетворяют два набора чисел: $n = 6$, $m = 1$ или $n = 7$, $m = 0$. В первом случае имеем эфир бензойной кислоты:



Набор чисел $n = 7$, $m = 0$ соответствует виниловым эфирам метилбензойных кислот (три изомера):

Если спирт содержит тройную связь на конце цепи, уравнения реакций выглядят следующим образом:

$$R'-CO-O-R-C\equiv CH + KOH \longrightarrow R'COOK + HO-R-C\equiv CH$$

$$HORC\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow HORC\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Этот случай анализировать намного сложнее, чем предыдущий, и неизвестно, есть ли здесь разумные формулы для R и R'. Попробуйте разобрать этот вариант самостоятельно.

Ответ. $C_6H_5-CO-O-CH=CH-CH_3$ или $CH_3-C_6H_4-CO-O-CH=CH_2$ (три изомера).

Задачи для самостоятельного решения

1163. Составьте уравнение реакции этерификации в общем виде.

1164. Напишите три уравнения реакций, приводящих к образованию одного и того же сложного эфира.

1165. Напишите схему кислотного гидролиза этилового эфира монохлоруксусной кислоты.

1166. Напишите структурные формулы всех соединений состава $C_4H_8O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1167. Чем отличаются по составу жидкие жиры от твердых? Приведите примеры.

1168. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза тристеарата глицерина.

1169. Напишите структурные формулы моно- и диацетата этиленгликоля. Способны ли эти соединения вступать в реакцию этерификации?

1170. Напишите структурную формулу триглицерида, образованного одним остатком пальмитиновой кислоты и двумя остатками олеиновой кислоты.

1171. Плотность паров сложного эфира по водороду равна 30. Напишите структурную формулу этого эфира.

1172. С помощью каких реакций можно осуществить превращения по схеме: сложный эфир → спирт → альдегид? Исходное соединение — метиловый эфир уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций.

1173. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить изопропилацетат из пропилацетата.

1174. Соединение А — жидкость с приятным запахом. При гидролизе А образуются два соединения с одинаковым числом атомов углерода. Одно из них — соединение В — используется в производстве искусственного волокна. При взаимодействии соединения В с хлором на свету образуются две кислоты, разные по силе; кислота С более слабая. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1175. Соль А окрашивает пламя горелки в желтый цвет. При действии серной кислоты на соль образуется вещество В, которое с этанолом дает вещество С, обладающее приятным запахом и малорастворимое в воде. При горении вещества С образуется углекислого газа в 2 раза больше, чем при горении вещества В. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1176. Жидкая, нерастворимая в воде кислота А реагирует с соединением В в стехиометрическом соотношении 3:1, образуя вещество С (представитель важного класса соединений, входящих в состав пищи). Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1177. Твердое вещество А с достаточно большой молекулярной массой вступает в реакцию гидролиза, образуя только два вещества. Одно из них — вещество В — вступает в реакцию с гидроксидом меди(II), образуя раствор ярко-синего цвета; вещество В вступает также в реакцию с натрием, выделяя водород и образуя твердое вещество С, неустойчивое в водном растворе. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1178. Твердое вещество А с достаточно большой молекулярной массой гидролизуется в присутствии гидроксида калия с образованием двух веществ, из которых одно вещество — В — получается в количестве втрое большем, чем другое. При действии на водный раствор вещества В серной кислоты образуется белый осадок вещества С. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1179. Плотность паров сложного эфира по гелию равна 22. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа втрое больше, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Установите структурную формулу этого эфира.

1180. Плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При сгорании всей получившейся в результате гидролиза кислоты образуется углекислого газа меньше, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Во сколько раз больше образовалось углекислого газа при сгорании спирта?

1181. Плотность паров сложного эфира по водороду равна 37. Докажите, что объемы углекислого газа, образовавшегося при

раздельном сжигании равных количеств продуктов гидролиза этого эфира, не могут быть равны между собой.

1182. Среди соединений состава $C_5H_{10}O_2$ выберите одно, из которого в две стадии, не используя других углеродсодержащих соединений, можно получить соединение состава $C_2H_4O_2$. Напишите уравнения реакций.

1183. Напишите две возможные структурные формулы жира, образованного кислотами с четным числом углеродных атомов. Известно, что в молекуле этого жира 100 атомов водорода и он вступает в реакцию с иодом в соотношении 1 : 5.

1184. При гидролизе жира на 1 моль стеариновой кислоты образовалось 2 моль олеиновой кислоты. Напишите уравнение реакции горения такого жира.

1185. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана этилформиат.

1186. Из 1-хлорпропана, не используя других углеродсодержащих соединений, получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты.

1187. Вещество А ($C_{17}H_{16}O_4$), содержащее два бензольных кольца, при нагревании с водным раствором гидроксида натрия превращается в соединение В, дающее синее окрашивание с гидроксидом меди(II). При взаимодействии 15,2 г вещества В с натрием выделяется 4,48 л (н. у.) водорода. Соединение В может быть получено также из углеводорода ряда этилена при действии перманганата калия. Установите структурные формулы соединений А и В и напишите уравнения реакций.

1188. Соединение А ($C_5H_8O_4$) реагирует с гидрокарбонатом натрия с выделением газа, а при кипячении с раствором гидроксида натрия превращается в вещество В ($C_3H_5NaO_3$). При нагревании соединения А с большим избытком этанола в присутствии серной кислоты образуются вещества С ($C_4H_8O_2$) и D ($C_5H_{10}O_3$). Предложите одну из возможных структурных формул соединения А и напишите уравнения упомянутых реакций.

1189. Какой объем 25%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить на гидролиз смеси массой 15 г, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

1190. При нагревании муравьиной кислоты массой 23 г с избытком спирта получено соединение А с выходом 80%, считая на исходную кислоту. При сжигании вещества А в избытке кислорода образовался углекислый газ объемом 17,92 л (н. у.). Установите структурную формулу вещества А и рассчитайте его количество.

1191. Для гидролиза смеси этилацетата и метилпропионата потребовалось 120 г 20%-го раствора карбоната калия. Вычислите массу смеси.

1192. Смесь 40 г фенола и этилового эфира одноосно́вной кислоты вступает в реакцию с 65,6 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком бромной воды выпало 33,1 г осадка. Определите структурную формулу эфира.

1193. Какой объем (в мл) 3 М раствора гидроксида калия потребуется для гидролиза 15 г смеси двух ближайших гомологов сложных эфиров насыщенных одноосно́вных карбоновых кислот? В молекуле низшего гомолога соотношение атомов водорода и кислорода 4:1; массовые доли эфиров в смеси равны.

1194. 1 моль насыщенного одноатомного спирта окислили в кислоту. Такое же количество спирта дегидратировали, а затем гидратировали. Из полученных в результате этих реакций продуктов синтезировали сложный эфир, при сгорании которого образуется 80,6 л углекислого газа (н. у.). Какое строение имеет сложный эфир? Выход сложного эфира составляет 60%; остальные реакции протекают количественно.

1195. Для гидрирования образца жира необходим 1 моль водорода. При нагревании продукта реакции гидрогенизации с водой при 200 °С образуется смесь глицерина и только одной кислоты общей массой 188,8 г. При обработке кислоты избытком раствора гидрокарбоната натрия выделяется 6,72 л (н. у.) газа. Вычислите молярную массу жира и напишите одну из его возможных формул.

1196. С целью проведения гидролиза 40,3 г жира, образованного только одной органической кислотой, нагрели с 70 мл 20%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,2 г/мл). По окончании гидролиза для нейтрализации избытка щелочи потребовалось 22,9 мл 36,5%-й соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл). Какая кислота входила в состав этого жира? Какие вещества и в каком количестве получились в реакции со щелочью? Какая реакция может произойти при дальнейшем добавлении раствора кислоты к полученной смеси?

1197. Твердый животный жир (триглицерид) массой 12,76 г полностью растворился при нагревании с 19 мл 25%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,18). Избыток щелочи нейтрализовали путем добавления 27,8 мл 5%-го раствора соляной кислоты (плотность 1,05). При последующем избыточном подкислении раствора выпало 10,24 г осадка, содержащего 75% углерода (по массе). Установите возможную формулу жира.

1198. Твердый животный жир (триглицерид) массой 13,32 г полностью растворился при нагревании с 38 мл 25%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Избыток щелочи нейтрализовали 40,2 мл 12%-го раствора соляной кислоты (плотность 1,06 г/мл). При последующем избыточном подкислении раствора выделилось 10,8 г нерастворимого в воде вещества. Установите возможную формулу жира.

1199. Растительное масло массой 17,56 г нагрели с 30,1 мл 20%-го раствора серной кислоты (плотность 1,14 г/мл) до полного исчезновения масляного слоя. Полученная смесь может прореагировать с 11,2 г гидроксида калия. При действии избытка бромной воды на полученный после гидролиза раствор образуется только одно тетрабромпроизводное. Установите возможную формулу жира, если известно, что продукт присоединения брома содержит 53,3% брома (по массе).

1200. Для полного омыления 42,6 г растительного масла потребовалось 50 г 12,0%-го раствора гидроксида натрия. При последующей обработке раствора избытком бромной воды получена смесь тетрабромпроизводного и дибромпроизводного в молярном соотношении 2 : 1, причем в одном из бромпроизводных массовая доля натрия составляет 3,698%. Установите возможную формулу жира.

1201. При гидролизе 31,2 г сложного эфира этиленгликоля получено 18 г предельной одноосно́вной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 120 г 10%-го водного раствора гидроксида натрия. Установите формулу исходного сложного эфира.

1202. При нагревании до некоторой температуры 23 г муравьиной кислоты и 6,4 г метанола в присутствии серной кислоты получена равновесная смесь. Из этой смеси при действии избытка раствора хлорида бария получено 2,33 г осадка, а при действии избытка раствора гидрокарбоната натрия — 9,41 л оксида углерода(IV) (при н. у.). Найдите количество сложного эфира (в молях) в равновесной смеси, которая образуется при нагревании до той же температуры 200 г 80%-й муравьиной кислоты и 150 мл метанола (плотность 0,79 г/мл) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора.

1203. Для полного гидролиза 14,38 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 160 г 7%-го раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 6,48 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси (в мольных %).

1204. Сложный эфир образован ароматической монокарбоновой кислотой и непредельным спиртом. Смесь, полученную при щелочном гидролизе 2,368 г этого эфира, обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра и получили 2,906 г осадка. Напишите структурные формулы двух сложных эфиров, удовлетворяющих условию задачи.

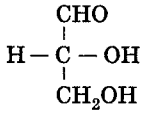
Глава 28

УГЛЕВОДЫ

Углеводы — природные органические соединения с общей формулой $C_m(H_2O)_n$ (m, $n \geq 3$). Углеводы подразделяют на три большие группы:

1) моносахариды;
2) олигосахариды;
3) полисахариды.

Моносахаридами называют такие углеводы, которые не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. Простейший моносахарид — глицериновый альдегид, или глицеральдегид, $C_3H_6O_3$:



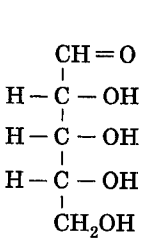
L-глицеральдегид

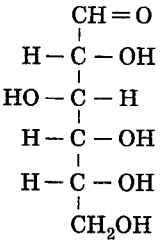
По числу атомов углерода моносахариды могут быть тетрозами ($C_4H_8O_4$), пентозами ($C_5H_{10}O_5$) и гексозами ($C_6H_{12}O_6$). Важнейшие гексозы — глюкоза и фруктоза.

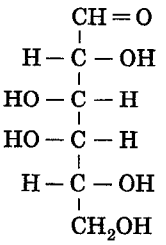
Олигосахариды — это продукты конденсации небольшого числа молекул моносахаридов, например сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ состоит из двух гексозных остатков. Полисахариды (крахмал, целлюлоза) состоят из большого числа остатков моносахаридов.

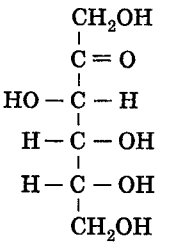
§ 28.1. Моносахариды

Все моносахариды — бифункциональные соединения, в которых к неразветвленному углеродному скелету присоединены несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, с кетогруппой — *кетозами*. Ниже приведены структурные формулы самых важных моносахаридов.

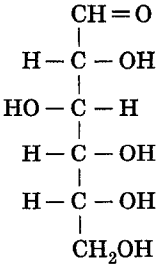

D-(−)-рибоза

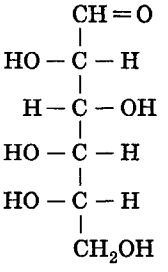

D-(+)-глюкоза


D-(+)-галактоза


D-(+)-фруктоза

Все эти вещества содержат три или четыре асимметрических атома углерода, поэтому они проявляют оптическую активность и могут существовать в виде оптических изомеров. В названии углевода знак «плюс» или «минус» в скобках обозначает направление вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света: левое вращение (−), правое вращение (+). Буква D перед знаком вращения означает, что во всех этих веществах наиболее удаленный от карбонильной группы асимметрический атом углерода имеет такую же конфигурацию (т. е. направление связей с заместителями), что и глицериновый альдегид, структура которого приведена выше. Углеводы с противоположной конфигурацией относятся к L-ряду.

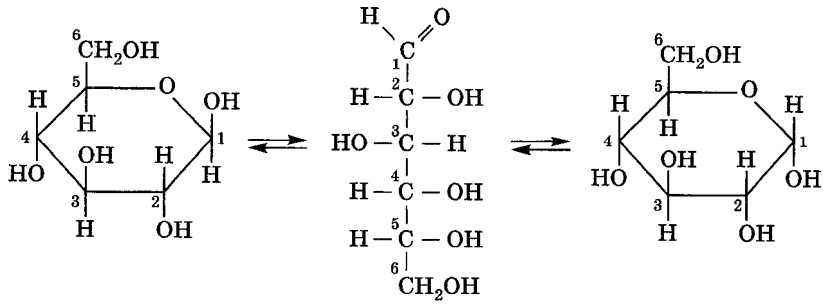

D-(+)-глюкоза


L-(−)-глюкоза

Обратите внимание, что структурные формулы углеводов D- и L-рядов являются зеркальными отражениями друг друга. *Большинство природных углеводов относится к D-ряду.*

Молекулы углеводов обычно существуют в циклических формах (см. ниже).

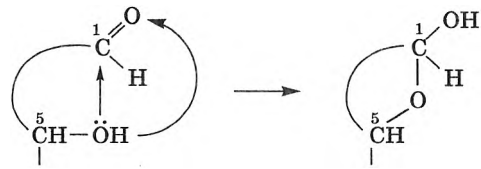
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ — белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. В линейной форме молекулы глюкозы содержат одну альдегидную группу и пять гидроксильных групп (см. выше). В кристаллах глюкозы присутствует одна из двух циклических форм (α- или β-глюкоза), которые образуются из линейной формы в результате взаимодействия гидроксильной группы при С-5 с карбонильной группой.



β-D-глюкоза линейная форма D-глюкозы α-D-глюкоза

Данное равновесие существует в водном растворе. Буква α в названии циклических форм моносахаридов означает, что группа OH при первом углеродном атоме и группа CH_2OH при шестом углеродном атоме находятся по разные стороны от плоскости кольца. В β-моносахаридах эти группы находятся по одну сторону от плоскости кольца.

Образование циклических форм глюкозы из линейной молекулы можно представить следующим образом: атом водорода группы OH при C-5 перемещается к атому кислорода альдегидной группы CH=O, между C-1 и C-5 возникает связь через атом кислорода с образованием шестичленного цикла:



Шестичленный цикл называется *пиранозным*. Если во взаимодействие с альдегидной группой вступит группа OH при C-4, образуется пятичленный цикл, называемый *фуранозным*.

В циклических формах группу OH при C-1 называют *гликозидным гидроксилом*; этот гидроксил резко отличается по свойствам от остальных групп OH. В частности, в реакциях со спиртами в присутствии кислот гликозидный гидроксил легко замещается на группу OR с образованием простого эфира (уравнение этой реакции для целлобиозы см. в задаче 171).

Химические свойства глюкозы обусловлены наличием в молекуле альдегидной (в линейной форме глюкозы) и гидроксильных групп.

1. *Реакции альдегидной группы.* Глюкоза вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра:

$$HOCH_2(CHOH)_4CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2(CHOH)_4COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

или упрощенно:

$$C_6H_{12}O_6 + Ag_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow$$

В результате этой реакции образуется аммониевая соль *глюконовой кислоты*.

Глюкоза при нагревании окисляется гидроксидом меди(II) в глюконовую кислоту:

$$HOCH_2(CHOH)_4CH{=}O + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2(CHOH)_4COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*.

$$HOCH_2(CHOH)_4CH{=}O + 2[H] \longrightarrow HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$$

Поскольку циклическая форма глюкозы не содержит альдегидной группы, глюкоза не вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидов, например в реакцию с $NaHSO_3$.

2. *Реакции гидроксильных групп*. С гидроксидом меди(II) без нагревания глюкоза реагирует как многоатомный спирт и дает характерное синее окрашивание.

При действии метилового спирта в присутствии каталитических количеств соляной кислоты гликозидный гидроксил замещается на группу OCH_3 и образуется монометиловый эфир глюкозы.

3. Молекулы глюкозы могут расщепляться под действием различных микроорганизмов. Эту реакцию называют *брожением*. Основные типы брожения:

а) спиртовое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

б) молочнокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \underset{\text{молочная кислота}}{2CH_3{-}CH(OH){-}COOH}$$

в) маслянокислое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \underset{\text{масляная кислота}}{CH_3CH_2CH_2COOH} + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$$

Биологическая роль глюкозы. Глюкоза образуется в природе в процессе фотосинтеза, протекающего под действием солнечного света в листьях растений. Суммарное уравнение фотосинтеза:

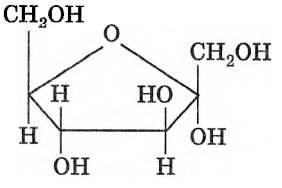
$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

В живых организмах происходит окисление глюкозы под действием кислорода воздуха по обратной реакции:

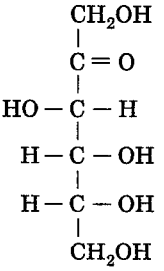
$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

При этом выделяется энергия, которая используется организмом. Таким образом, глюкоза играет роль аккумулятора солнечной энергии.

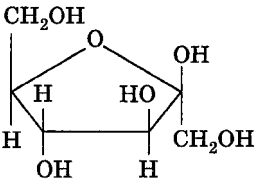
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ — изомер глюкозы. Как и глюкоза, она может существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме фруктоза представляет собой кетоспирт с пятью гидроксильными группами, а в циклической — преимущественно кетофуранозу, т. е. пятичленный цикл с атомом кислорода[1)].



α-D-фруктоза



линейная форма D-фруктозы



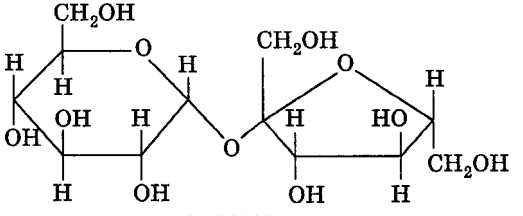
β-D-фруктоза

Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов, но, в отличие от глюкозы, не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

§ 28.2. Дисахариды

Важнейшие дисахариды — *сахароза*, *мальтоза* и *лактоза*. Все они являются изомерами и имеют формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$, однако их строение различно.

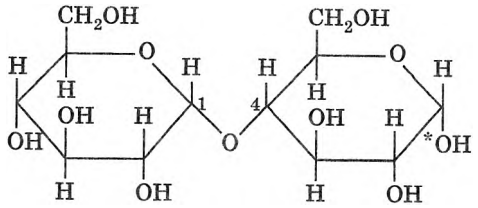
Молекула сахарозы состоит из двух циклов: шестичленного (остатка α-глюкозы в пиранозной форме) и пятичленного (остатка β-фруктозы в фуранозной форме), соединенных через гликозидный гидроксил глюкозы.



сахароза

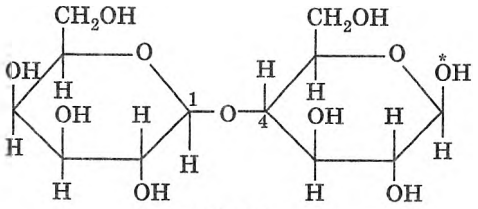
Молекула мальтозы состоит из двух остатков глюкозы (левый — α-глюкоза) в пиранозной форме, соединенных через 1- и 4-й атомы углерода.

[1)] Фруктоза может существовать и в виде шестичленного, т. е. пиранозного, цикла.



мальтоза

Лактоза состоит из остатков β-галактозы и глюкозы в пиранозной форме, соединенных через атомы С-1 и С-4.



лактоза

Все дисахариды — белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде.

Химические свойства дисахаридов определяются их строением. При гидролизе дисахаридов в кислой среде или под действием ферментов связь между двумя циклами разрывается и образуются соответствующие моносахариды, например:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

По отношению к окислителям дисахариды делят на *восстанавливающие* и *невосстанавливающие*. К первым относятся мальтоза и лактоза, реакции которых с аммиачным раствором оксида серебра упрощенно можно представить так:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_{12}H_{22}O_{12} + 2Ag$$

Эти дисахариды могут также восстанавливать гидроксид меди(II) до оксида меди(I).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{12} + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Восстановительные свойства мальтозы и лактозы обусловлены тем, что их циклические формы содержат гликозидный гидроксил (обозначен звездочкой), и, следовательно, эти дисахариды могут переходить из циклической формы в альдегидную, которая и реагирует с Ag_2O и $Cu(OH)_2$.

В молекуле сахарозы нет гликозидного гидроксила, поэтому ее циклическая форма не может раскрываться и переходить в альдегидную форму. Сахароза — невосстанавливающий дисахарид; она

не окисляется гидроксидом меди(II) и аммиачным раствором оксида серебра.

Распространение в природе. Самый распространенный дисахарид — сахароза. Это химическое название обычного сахара, который получают экстракцией из сахарной свеклы или сахарного тростника. Сахароза — главный источник углеводов в пище человека.

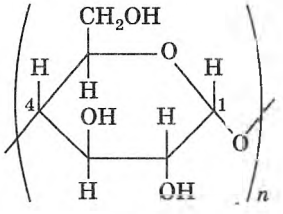
Лактоза содержится в молоке (от 2 до 8%) и получается из молочной сыворотки. Мальтоза содержится в проросших семенах хлебных злаков. Мальтоза также образуется при ферментативном гидролизе крахмала.

§ 28.3. Полисахариды

Молекулы полисахаридов можно рассматривать как продукт поликонденсации моносахаридов. Общая формула полисахаридов $(C_6H_{10}O_5)_n$. Рассмотрим важнейшие природные полисахариды крахмал и целлюлозу.

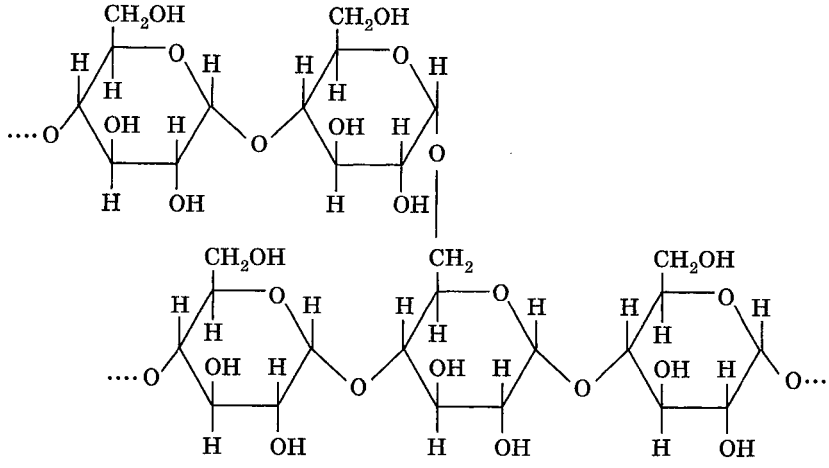
Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и откладывается в клубнях, плодах и семенах. Он представляет собой белый порошок, нерастворимый в холодной воде и образующий коллоидный раствор в горячей воде.

Крахмал — это природный полимер, образованный остатками α-глюкозы. Он существует в двух формах: *амилоза* и *амилопектин*. Амилоза растворима в воде и представляет собой линейный полимер, в котором остатки α-глюкозы связаны друг с другом через первый и четвертый атомы углерода. Фрагмент амилозы выглядит следующим образом:



Линейная полимерная цепь в молекуле амилозы свернута в спираль. Внутри спирали сформирован канал диаметром 0,5 нм, который может захватывать некоторые молекулы, например иод. Комплекс амилозы и иода имеет характерное синее окрашивание. Эта реакция служит для обнаружения иода (и крахмала).

В отличие от амилозы амилопектин нерастворим в воде и имеет разветвленное строение. В его молекуле остатки α-глюкозы связаны не только 1,4-связями, но и 1,6-связями:



Химические свойства. При нагревании в кислой среде крахмал гидролизуется с разрывом связей между остатками α-глюкозы; при этом образуется ряд промежуточных продуктов, в частности мальтоза. Конечный продукт гидролиза крахмала — глюкоза.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,\,t} nC_6H_{12}O_6$$

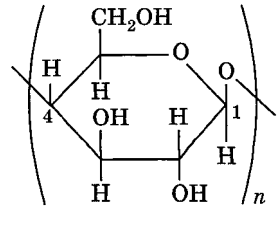
Эта реакция имеет важное значение, поскольку из глюкозы в промышленности получают этанол, молочную кислоту и другие вещества.

Крахмал — ценный компонент нашей пищи. Он входит в состав хлеба, картофеля, круп; в организме человека крахмал наряду с сахарозой служит источником углеводов.

Целлюлоза (клетчатка). Это основное вещество растительных клеток. Древесина на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен — это практически чистая целлюлоза.

Целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворимое в воде, но растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди(II) (*реактив Швейцера*).

Целлюлоза — природный полимер. В отличие от крахмала молекулы целлюлозы состоят только из линейных цепей, содержащих остатки β-глюкозы, которые связаны через первый и четвертый атомы углерода. Фрагмент линейной структуры целлюлозы выглядит следующим образом:



Химические свойства. Гидролиз целлюлозы происходит при нагревании в кислой среде; конечный продукт гидролиза — глюкоза.

Для целлюлозы характерны реакции образования сложных эфиров. Каждое структурное звено молекулы целлюлозы содержит по три группы ОН, которые могут реагировать с азотной и уксусной кислотами.

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3nHNO_3 \longrightarrow (C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_n + 3nH_2O$$

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_n + 3nCH_3COOH \longrightarrow (C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3)_n + 3nH_2O$$

Тринитрат целлюлозы (пироксилин) — взрывчатое вещество, на его основе готовят бездымный порох. Из триацетата целлюлозы изготавливают лаки, кинопленку и ацетатное волокно.

Задачи с решениями

Задача 168. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: сахароза → глюкоза → глюконовая кислота?

Решение. Сахароза гидролизуется при нагревании в подкисленном растворе.

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Глюкоза окисляется бромом до глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$).

$$CH_2OH\text{–}(CHOH)_4\text{–}CH{=}O + Br_2 + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2OH\text{–}(CHOH)_4\text{–}COOH + 2HBr$$

Задача 169. Полученное из глюкозы соединение $C_3H_6O_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_3H_4Na_2O_3$, с карбонатом кальция — $C_6H_{10}CaO_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_5H_{10}O_3$. Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

Решение. При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}COOH$$

В реакции молочной кислоты с натрием участвуют и гидроксильная, и карбоксильная группы.

$$CH_3\text{–}CH(OH)\text{–}COOH + 2Na \longrightarrow CH_3\text{–}CH(ONa)\text{–}COONa + H_2\uparrow$$

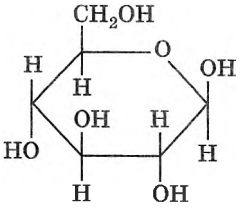
С карбонатом кальция и с этанолом молочная кислота реагирует как обычная карбоновая кислота.

$$CaCO_3 + 2CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3CH(OH)COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CH_3CH(OH)COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3CH(OH)COOC_2H_5 + H_2O$$

Задача 170. Вещество состава $C_6H_{12}O_5Cl_2$ при гидролизе в водном растворе образует смесь пираноз A и B, причем фрагменты A входят в состав целлюлозы. Напишите структурные формулы веществ A и B, а также уравнения соответствующих реакций.

Решение. Фрагменты A входят в состав целлюлозы, следовательно, A — β-глюкоза (изображена в пиранозной форме, т. е. в форме 6-членного цикла).

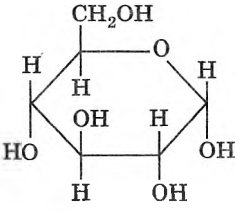


A — β-глюкоза

Смесь линейной формы глюкозы, α-глюкозы и β-глюкозы образуется при гидролизе следующего дихлорида (гидролиз дихлоридов — один из способов получения альдегидов).

$$CH_2OH{-}(CHOH)_4{-}CHCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 2HCl$$

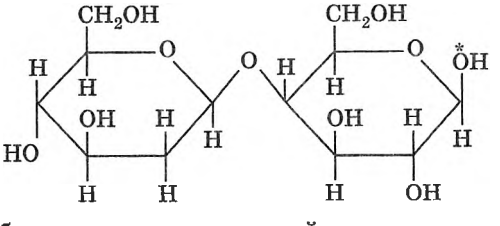
Вещество B — α-глюкоза в пиранозной форме:



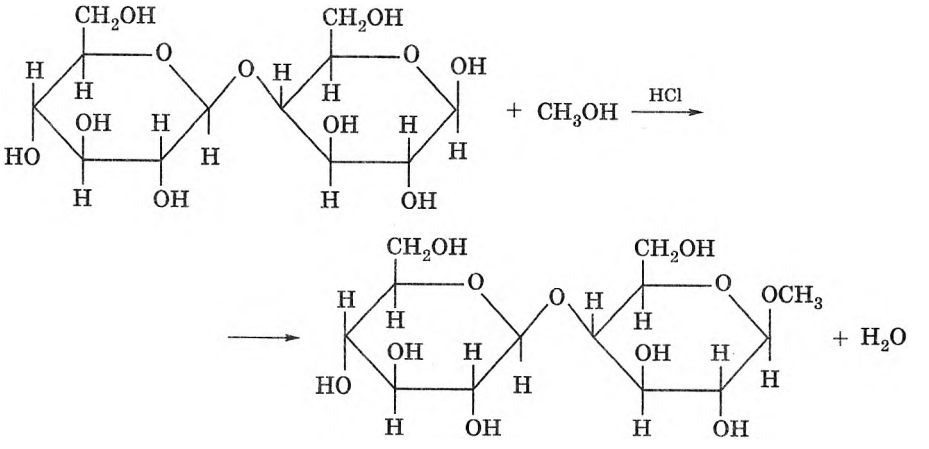
B — α-глюкоза

Задача 171. Целлобиоза — это изомер сахарозы, образованный двумя остатками β-глюкозы, которые связаны между собой 1,4-гликозидной связью. Напишите структурные формулы целлобиозы и продукта ее взаимодействия с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Могут ли эти соединения вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнения необходимых реакций.

Решение. Циклическая формула целлобиозы:



Звездочкой обозначен гликозидный гидроксил, который может замещаться на группу $-OCH_3$ при реакции с метанолом.



Целлобиоза за счет гликозидного гидроксила может превращаться в водном растворе в линейную форму, в которой есть альдегидная группа, поэтому она, подобно глюкозе, дает реакцию «серебряного зеркала» (уравнение записано в упрощенном виде).

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_{12}H_{22}O_{12} + 2Ag\downarrow$$

Монометиловый эфир целлобиозы не содержит гликозидного гидроксила, поэтому он не может существовать в линейной форме и не вступает в реакцию «серебряного зеркала».

Задачи для самостоятельного решения

1205. Какие химические реакции подтверждают тот факт, что глюкоза — вещество с двойственной химической функцией?

1206. Какая реакция, характерная для альдегидов, не свойственна глюкозе?

1207. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно различить глюкозу и сахарозу.

1208. Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.

1209. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда фруктозы, а также структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 16 атомов водорода в молекуле.

1210. Напишите примеры реакций этерификации с участием целлюлозы (не менее двух).

1211. Напишите структурную формулу мальтозы.

1212. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Найдите массу глюкозы, которую можно получить из 1620 кг картофеля, если выход продукта реакции составляет 75% от теоретического?

1213. При гидролизе сахарозы получилось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Какая масса сахарозы подверглась гидролизу?

1214. Докажите наличие в молекуле глюкозы:

а) альдегидной группы;
б) пяти гидроксильных групп.
Напишите уравнения реакций.

1215. Приведите формулы двух оптических изомеров глюкозы и фруктозы.

1216. На основе электронных представлений о химических связях объясните, как происходит образование циклических форм глюкозы (пиранозных и фуранозных) из альдегидной.

1217. Моносахарид ксилоза отличается от рибозы расположением гидроксила у атома С-3. Напишите схему образования циклической формы ксилозы (α и β) из линейной.

1218. На целлобиозу подействовали метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Какое вещество образовалось? Реагирует ли оно с аммиачным раствором оксида серебра?

1219. Напишите уравнение реакции взаимодействия глюкозы с гидроксидом меди(II) при нагревании.

1220. Предложите реакции для превращений: целлюлоза → глюкоза → пентаацетат глюкозы.

1221. Как из сахарозы, не используя других углеродсодержащих соединений, получить пентаацетат глюкозы?

1222. Как получить из глюкозы четыре разные калиевые соли, в состав которых входит углерод?

1223. Из чего можно получить больше этилового спирта: из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам.

1224. Соединение А — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. При гидролизе А образуются два вещества с одинаковой молекулярной массой, одно из которых — В — вступает в реакцию «серебряного зеркала», превращаясь в С. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1225. Соединение А — белый нерастворимый в воде порошок, набухающий в горячей воде с образованием клейстера. Конечным продуктом гидролиза является вещество В, которое под действием фермента молочнокислых бактерий образует соединение С с двойственной химической функцией, накапливающееся при скисании молока. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1226. Соединение А — твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Под действием азотной кислоты А переходит в сложный эфир В, а под действием уксусного ангидрида — в сложный эфир С. Напишите формулу вещества А, возможные формулы веществ В и С и уравнения реакций.

1227. Какие вещества могут вступать в реакции попарно: сахароза, муравьиная кислота, вода, гидроксид меди(II)? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1228. Полученное из глюкозы соединение $C_6H_{14}O_6$ в реакции с натрием образует соединение состава $C_6H_8Na_6O_6$, с гидроксидом

меди(II) — комплексное соединение сине-фиолетового цвета, с избытком уксусной кислоты в кислой среде — $C_{18}H_{26}O_{12}$. Напишите структурную формулу этого соединения и уравнения упомянутых реакций.

1229. Как при помощи одного реактива распознать глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

1230. Имея в своем распоряжении из органических веществ только глюкозу, получите два сложных эфира, в составе которых по пять атомов углерода.

1231. Определите строение кислородсодержащего органического соединения, 18 г которого могут прореагировать с 23,2 г оксида серебра (аммиачный раствор), а объем кислорода, необходимый для сжигания этого же количества вещества, равен объему образующегося при его сгорании оксида углерода(IV).

1232. Смесь ацетальдегида и глюкозы общей массой 2,68 г растворили в воде и полученный раствор прибавили к аммиачному раствору оксида серебра, приготовленному из 35,87 мл 34%-го раствора нитрата серебра (плотность 1,4 г/мл). Выпавший при легком нагревании осадок отфильтровали и к нейтрализованному азотной кислотой фильтрату прибавили избыток раствора хлорида калия. При этом выпало 5,74 г осадка. Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси. Напишите необходимые уравнения реакций.

1233. Вещество состава $C_6H_{12}O_5Br_2$ при гидролизе в водном растворе образует смесь фураноз A и B, причем фрагменты A входят в состав сахарозы. Напишите структурные формулы веществ A и B, а также уравнения соответствующих реакций.

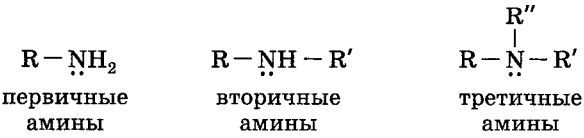
1234. Природное соединение состава $C_5H_{10}O_4$ дает реакцию «серебряного зеркала», при действии метанола в присутствии каталитического количества хлороводорода образует монометиловый эфир, а при нагревании с иодоводородной кислотой и фосфором превращается в 2-иодпентан. Предложите возможные структурные формулы исходного вещества и продуктов его превращений. Составьте уравнение реакции образования 2-иодпентана из данного вещества.

1235. Галактоза — это изомер глюкозы, отличающийся от нее положением гидроксильной группы при С-4. Напишите структурную формулу дисахарида, образованного двумя остатками β-галактозы, которые связаны между собой 1,4-гликозидной связью. Напишите структурную формулу продукта взаимодействия этого дисахарида с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Могут ли эти соединения вступать в реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнения необходимых реакций.

Глава 29

АМИНЫ

Амины — органические производные аммиака, в котором атомы водорода (один, два или три) замещены на углеводородные радикалы. Амины подразделяют на первичные, вторичные, третичные в зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на органический радикал.



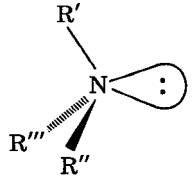
Существуют также органические аналоги солей аммония — это четвертичные соли типа $[R_4N]^+Cl^-$.

В зависимости от природы радикалов амины могут быть алифатическими (предельными и непредельными), алициклическими, ароматическими или смешанными.

§ 29.1. Предельные алифатические амины

Общая формула предельных алифатических аминов $C_nH_{2n+3}N$.

Строение. Атом азота в молекулах аминов находится в состоянии sp^3-гибридизации. Три из четырех гибридных орбиталей азота участвуют в образовании σ-связей N–C и N–H, на его четвертой орбитали находится неподеленная электронная пара, которая обусловливает основные свойства аминов.



Электронодонорные заместители (предельные углеводородные радикалы) увеличивают электронную плотность на атоме азота и уси-

ливают оснóвные свойства аминов. Вторичные амины — более сильные основания, чем первичные, поскольку два радикала создают на атоме азота бóльшую электронную плотность, чем один. В третичных аминах важную роль играет пространственный фактор: три радикала экранируют электронную пару атома азота и затрудняют ее взаимодействие с другими молекулами, поэтому основность третичных аминов меньше, чем первичных или вторичных (см. табл. 29.1).

Изомерия аминов связана со строением углеродного скелета и положением аминогруппы.

$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	$CH_3CH_2CH(CH_3)NH_2$	$CH_3CH(CH_3)CH_2NH_2$
бутиламин (бутанамин-1)	*втор*-бутиламин (бутанамин-2)	изобутиламин (2-метилпропанамин-1)

Кроме того, первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой, например:

$$CH_3{-}CH_2{-}NH_2 \qquad CH_3{-}NH{-}CH_3$$

этиламин — диметиламин

Номенклатура. Обычно в названиях аминов в начале перечисляют углеводородные радикалы (в алфавитном порядке), добавляя в конце амин, например:

$$C_2H_5{-}NH_2 \qquad CH_3{-}NH{-}C_2H_5 \qquad (CH_3)_3N$$

этиламин — метилэтиламин — триметиламин

По другой системе названия первичных аминов строят, исходя из названия родоначального углеводорода, добавляя амин с указанием номера атома углерода, связанного с аминогруппой.

Физические свойства. Низшие амины (метиламин, диметиламин и триметиламин) — газы с резким запахом; последующие амины — жидкости, высшие амины — твердые вещества. В жидких аминах между молекулами возникают слабые водородные связи, поэтому температуры кипения этих аминов выше, чем у соответствующих углеводородов.

Амины также образуют слабые водородные связи с водой, поэтому низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере увеличения углеродного скелета растворимость в воде уменьшается. Низшие амины имеют характерный рыбный запах, высшие не имеют запаха.

Получение. 1. Основной способ получения аминов — алкилирование аммиака, которое происходит при нагревании алкилгалогенидов с аммиаком.

$$CH_3Cl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

При избытке алкилгалогенида полученный первичный амин также может вступать в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный или третичный амин, например:

$$CH_3Cl + CH_3NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2NH_2^+Cl^-$$

$$2CH_3Cl + CH_3NH_2 \longrightarrow (CH_3)_3NH^+Cl^- + HCl$$

На практике в таких реакциях получают смесь солей первичного, вторичного и третичного аминов, из которой амины выделяют под действием щелочи и разделяют путем перегонки.

2. Первичные амины также получают восстановлением нитросоединений по схеме. В качестве восстановителя используют сульфид аммония (*реакция Зинина*), цинк или железо в кислой среде, алюминий в щелочной среде или в газовой фазе водород.

$$RNO_2 + 6[H] \longrightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

3. Первичные амины можно получать восстановлением нитрилов.

$$R\text{–}C{\equiv}N + 4[H] \longrightarrow R\text{–}CH_2\text{–}NH_2$$

В качестве восстановителя используют алюмогидрид лития $LiAlH_4$.

4. В биологических системах может происходить ферментативное декарбоксилирование аминокислот.

$$R-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}}-NH_2 \xrightarrow{-CO_2} R-CH_2-NH_2$$

Химические свойства. 1) Благодаря наличию электронной пары на атоме азота все амины обладают основными свойствами, причем алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак (табл. 29.1).

Таблица 29.1

Константы основности K_b аммиака и низших аминов:

$$X + H_2O \rightleftarrows XH^+ + OH^-$$

Формула	Название	K_b
NH_3	Аммиак	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	Метиламин	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3)_2NH$	Диметиламин	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$
$(CH_3)_3N$	Триметиламин	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$

Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$

Амины в чистом виде или в растворах взаимодействуют с кислотами, образуя соли, которые являются аналогами солей аммония.

$$CH_3NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3NH_3]HSO_4$$
$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$$

Соли аминов — твердые вещества, хорошо растворимые в воде и плохо растворимые в неполярных органических растворителях. Щелочи превращают соли аминов в свободные амины, подобно тому как из солей аммония щелочи вытесняют аммиак.

$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O$$

2) Амины — органические аналоги аммиака, они могут образовывать комплексы с переходными металлами, где неподеленная электронная пара азота занимает свободную орбиталь центрального атома металла — возникает донорно-акцепторная связь.

$$Cu^{2+} + 4CH_3NH_2 \longrightarrow [Cu(NH_2CH_3)_4]^{2+}$$

3) Первичные и вторичные амины реагируют с азотистой кислотой, образующейся при добавлении нитрита натрия к разбавленной соляной кислоте.

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

Первичные амины под действием азотистой кислоты превращаются в спирты.

$$RNH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + N_2\uparrow + H_2O$$

Промежуточным соединением в этой реакции является неустойчивый ион диазония $[R{-}N{\equiv}N]^+$.

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины — маслянистые жидкости с характерным запахом.

$$R_2NH + HO{-}N{=}O \longrightarrow R_2N{-}N{=}O + H_2O$$

Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют. Таким образом, азотистая кислота — реагент, позволяющий определять тип амина.

4) При сгорании аминов образуются углекислый газ, азот и вода.

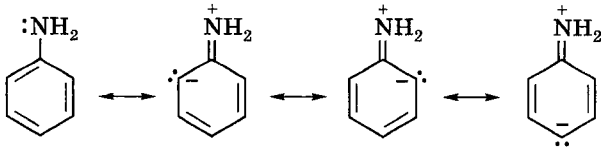
$$4C_nH_{2n+3}N + (6n + 3)O_2 = 2N_2 + 4nCO_2 + (4n + 6)H_2O$$

Применение. Низшие алифатические амины используются для синтеза лекарственных средств, пестицидов и пластмасс.

§ 29.2. Анилин — простейший ароматический амин

Анилин (фениламин) $C_6H_5NH_2$ — родоначальник класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом. Такое строение молекулы анилина имеет важные последствия.

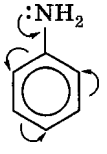
Строение. Неподеленная электронная пара атома азота взаимодействует с π-электронной системой бензольного кольца. Данное взаимодействие можно описать следующими предельными (или *резонансными*) структурами:



Молекула анилина представляет собой среднее между изображенными четырьмя структурами.

Эти структурные формулы показывают, что электронная пара азота втягивается в бензольное кольцо, при этом на атоме азота создается частичный положительный заряд и основные свойства аминогруппы уменьшаются. В бензольном кольце, напротив, электронная плотность увеличивается, причем наиболее сильно — в положениях 2, 4 и 6 (*орто-* и *пара-*) к аминогруппе.

Приведенные выше структурные формулы можно объединить в одну, в которой смещение электронной плотности (+*M*-эффект группы NH_2) изображено стрелками.



Физические свойства. Анилин — бесцветная маслянистая жидкость, немного тяжелее воды, малорастворим в воде, растворяется в этиловом спирте и бензоле.

Получение. Основной способ получения анилина — восстановление нитробензола (*реакция Зинина*). В промышленных условиях восстановление проводят водородом при 250–350 °С на никелевом или медном катализаторе.

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

В лаборатории для этой цели используют цинк в кислой среде:

$$C_6H_5NO_2 + 3Zn + 7HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3Cl + 3ZnCl_2 + 2H_2O$$

или алюминий в щелочной среде.

$$C_6H_5NO_2 + 2Al + 2NaOH + 4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2Na[Al(OH)_4]$$

В последних двух реакциях реальный восстановитель — водород в момент выделения.

Химические свойства. 1. Анилин — более слабое основание, чем алифатические амины ($K_b = 5{,}2 \cdot 10^{-10}$). Это объясняется тем, что

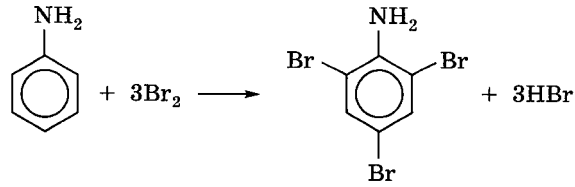
электронная пара атома азота, которая обусловливает основные свойства аминов, частично смещается в бензольное кольцо.

Анилин реагирует с сильными кислотами, образуя соли фениламмония , которые растворимы в воде, но не растворимы в неполярных органических растворителях.

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3Cl$$

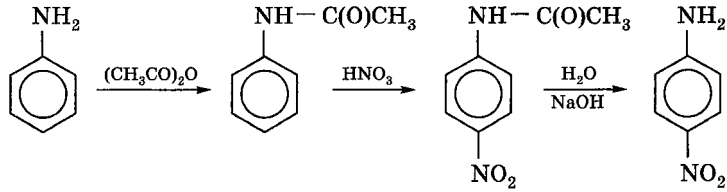
2. Анилин весьма активен в реакциях электрофильного замещения в бензольном кольце. Это объясняется электронными эффектами (см. строение анилина), которые приводят к увеличению электронной плотности в кольце.

Анилин легко бромируется даже под действием бромной воды, давая *белый осадок* 2,4,6-трибромanилина.



2,4,6-трибромanилин

С концентрированной азотной кислотой анилин реагирует со взрывом, поэтому непосредственное нитрование осуществить не удается. Можно, однако, на время реакции защитить аминогруппу, перед нитрованием превратив ее в амидную группу $-NH-CO-CH_3$ действием уксусного ангидрида, а после нитрования гидролизовать амид с образованием исходной аминогруппы. Последовательность этих реакций описывается следующей схемой:



В этих реакциях образуется также небольшое количество *орто*-нитроанилина.

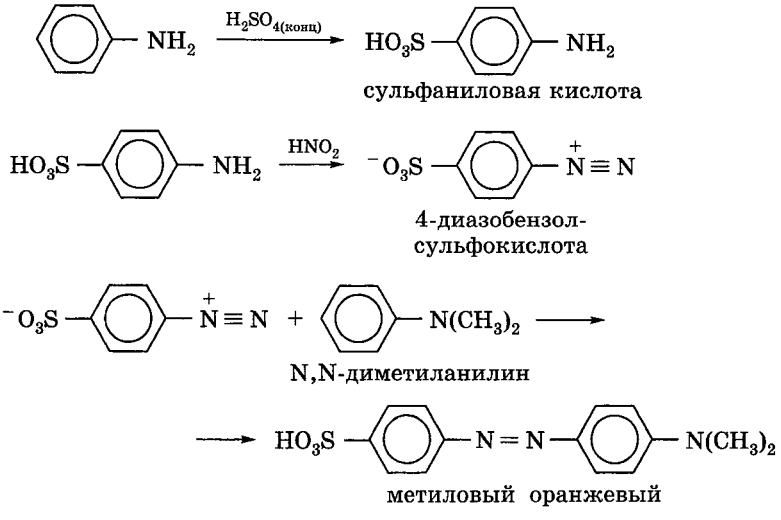
3. При реакции анилина с азотистой кислотой образуются диазосоединения — соли фенилдиазония $C_6H_5N_2^+$.

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \longrightarrow [C_6H_5-N\equiv N]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

Диазосоединения можно выделить в виде кристаллических легко взрывающихся веществ. Благодаря способности диазониевой группы легко замещаться на другие функциональные группы эти соединения широко используются в органических синтезах. Во многих случаях можно не выделять диазосоединения в кристаллическом виде, а использовать их свежеприготовленные растворы.

4. Анилин легко окисляется различными окислителями с образованием ряда соединений, поэтому он темнеет при хранении. При действии хлорной извести Ca(Cl)OCl на водный раствор анилина появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это *качественная реакция* на анилин.

Применение. Основная область применения анилина — синтез красителей и лекарственных средств. В качестве примера приведем схему синтеза красителя метилового оранжевого (кислотно-основного индикатора, см. § 9.5):



Задачи с решениями

Задача 172. Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол → анилин → бромид фениламмония? Напишите уравнения реакций.

Решение. Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например сульфида аммония (реакция Зинина).

$$C_6H_5\text{–}NO_2 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow C_6H_5\text{–}NH_2 + 3S + 6NH_3 + 2H_2O$$

Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония.

$$C_6H_5\text{–}NH_2 + HBr \longrightarrow [C_6H_5\text{–}NH_3]Br$$

Задача 173. Какой объем хлороводорода (н. у.) может прореагировать с 20,0 г смеси, состоящей из диметиламина и этиламина?

Решение. Амины $(CH_3)_2NH$ и $C_2H_5NH_2$, содержащиеся в смеси,— изомеры (общая формула C_2H_7N), поэтому количество прореагировавшего хлороводорода определяется только общим количеством

аминов и не зависит от содержания каждого из них в смеси. Общее уравнение реакций:

$$C_2H_7N + HCl \longrightarrow [C_2H_7NH]Cl$$

$$\nu_{общ}(\text{аминов}) = 20{,}0/45 = 0{,}444 \text{ моль} = \nu(HCl)$$

$$V(HCl) = 0{,}444 \cdot 22{,}4 = 9{,}95 \text{ л}$$

Ответ. 9,95 л HCl.

Задача 174. При пропускании смеси метиламина и бутана через склянку с соляной кислотой масса последней увеличилась на 7,75 г. Массовая доля бутана в исходной смеси составляла 25%. Определите объем исходной газовой смеси (н. у.).

Решение. Метиламин поглощается соляной кислотой:

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow [CH_3NH_3]Cl$$

7,75 г — это масса поглощенного метиламина.

$$\nu(CH_3NH_2) = 7{,}75/31 = 0{,}25 \text{ моль}, \quad V(CH_3NH_2) = 0{,}25 \cdot 22{,}4 = 5{,}6 \text{ л}$$

По условию масса бутана в смеси в 3 раза меньше, чем масса метиламина (25% и 75%, соответственно): $m(C_4H_{10}) = 7{,}75/3 = 2{,}58$ г, $\nu(C_4H_{10}) = 2{,}58/58 = 0{,}0445$ моль, $V(C_4H_{10}) = 0{,}0445 \cdot 22{,}4 = 1{,}0$ л.

Общий объем смеси: $V = 5{,}6 + 1{,}0 = 6{,}6$ л.

Ответ. 6,6 л.

Задача 175. Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Осадок отфильтровали, фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, нерастворимый в органических растворителях.

$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_3Cl\downarrow$$

$$\nu(C_6H_5NH_3Cl) = 2{,}59/129{,}5 = 0{,}02 \text{ моль}$$

$$\nu(C_6H_5NH_2) = 0{,}02 \text{ моль}$$

$$m(C_6H_5NH_2) = 0{,}02 \cdot 93 = 1{,}86 \text{ г}$$

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло в результате реакции фенола с гидроксидом натрия.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия. $m(C_6H_5OH) = 4{,}7$ г. Масса бензола в смеси составляет $10 - 4{,}7 - 1{,}86 = 3{,}44$ г.

Ответ. 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Задачи для самостоятельного решения

1236. Напишите структурные формулы всех первичных аминов состава $C_4H_{11}N$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1237. Напишите структурные формулы всех третичных аминов состава $C_5H_{13}N$ и назовите их по систематической номенклатуре.

1238. Напишите структурные формулы всех первичных ароматических аминов состава C_7H_9N.

1239. Чем отличаются по химическим свойствам амины от аммиака?

1240. Как отделить анилин от нитробензола?

1241. Напишите уравнение реакции хлорида фениламмония со щелочью.

1242. Объясните, почему анилин обладает более слабыми основными свойствами, чем диметиламин.

1243. Напишите уравнения реакций восстановления нитробензола в анилин а) в кислой, б) в щелочной, в) в нейтральной среде.

1244. Расположите в порядке возрастания основности следующие вещества: метиламин, аммиак, анилин.

1245. Вычислите массу диметиламина, который может вступить в реакцию с 3,36 л (н. у.) хлороводорода.

1246. Какой объем займет при 15 °С и 95 кПа азот, образовавшийся при сгорании 40 г диметиламина?

1247. Каким образом можно осуществить превращения: хлорид метиламмония → метиламин → азот? Напишите уравнения реакций.

1248. Какие из перечисленных ниже веществ могут попарно вступать в реакции: анилин, циклопентан, бром, бромоводород? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

1249. Используя любые неорганические реагенты, получите анилин из метана.

1250. Предложите химический способ разделения смеси газов, состоящей из оксида серы(IV), метиламина и кислорода, на индивидуальные компоненты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

1251. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме:

$$CaC_2 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow{C_{акт},\ t} B \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3\ (1\ моль)} C \xrightarrow{Zn + HCl} D$$

1252. Соединение А — тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля. Соединение А при действии железных стружек в кислой среде восстанавливается в соединение В — бесцветную маслянистую жидкость, малорастворимую в воде.

При действии на вещество В концентрированной соляной кислоты происходит экзотермическая реакция с образованием соли С. Определите вещества А, В и С. Напишите их формулы и уравнения реакций.

1253. Соединение А — кристаллическое вещество, растворимое в воде, образующее с нитратом серебра белый творожистый осадок. При действии гидроксида натрия на вещество А образуется соединение В — бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. При действии бромной воды на В образуется белый осадок вещества С. Определите вещества А, В и С. Напишите их формулы и уравнения реакций.

1254. Соль А, водный раствор которой образует с нитратом серебра белый творожистый осадок, при действии щелочи выделяет газ В, при горении которого образуются два газа, не поддерживающих горения; один из газов — С — вызывает помутнение известковой воды. Напишите возможные формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1255. В трех запаянных ампулах находятся три разные жидкости: анилин, гексан, масляная кислота. Как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какая жидкость находится? Напишите уравнения реакций.

1256. В трех пробирках находятся три водных раствора: хлорида фениламмония, этиламина, сахарозы. Как, основываясь на различии в химических и физических свойствах, можно определить, где какой раствор находится? Напишите уравнения реакций.

1257. Образец нитробензола массой 85 г, содержащий 7% примесей, восстановили до анилина; выход анилина составил 85%. Вычислите массу образовавшегося анилина.

1258. Газ, выделившийся при бромировании бензола массой 15,5 г, полностью прореагировал с водным раствором этиламина массой 30 г. Определите массовую долю этиламина в растворе, если бромирование бензола прошло на 70%.

1259. Газообразные продукты горения этиламина заняли объем 5,6 л (н. у.). Вычислите массу сгоревшего этиламина.

1260. При горении смеси метиламина и паров этанола образовалось 18 г воды и 2,24 л газа (н. у.), не растворимого в растворе щелочи. Вычислите массовую долю метиламина в исходной смеси.

1261. При пропускании смеси метана и этиламина через раствор соляной кислоты, взятый в большом избытке, объем смеси уменьшился на 40%. Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси.

1262. Определите структуру вторичного амина, если известно, что его хлороводородная соль содержит 43,55% хлора (по массе).

1263. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов)?
1) $C_3H_7NH_2 + KCl + H_2O$.
2) $Cu + CO_2 + H_2O + N_2$.
3) $CH_3OH + N_2 + H_2O$.
Напишите полные уравнения реакций.

1264. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow{Fe + HCl} C \xrightarrow{NaOH\ (изб.)} D$$

1265. Предскажите химические свойства 3-аминопропена-1. Напишите уравнения соответствующих реакций.

1266. Соединение состава $C_9H_{11}NO_3$ в реакции с бромной водой образует соединение состава $C_9H_9Br_2NO_3$, с гидроксидом натрия — $C_9H_9NNa_2O_3$, с хлороводородом — $C_9H_{12}ClNO_3$. Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения реакций.

1267. Через 100 г смеси анилина, бензола и фенола пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой и получили 19,86 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1268. Бензольный раствор смеси фенола и анилина общим объемом 18 мл (плотность 1,0 г/мл) обработали водным раствором щелочи. Масса бензольного раствора уменьшилась на 3,6 г. После отделения бензольного раствора его обработали соляной кислотой, масса раствора уменьшилась на 5,4 г. Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

1269. Анилин, полученный восстановлением 17 г нитробензола, был полностью гидрирован. После сгорания продукта гидрирования объем газообразных продуктов после приведения к нормальным условиям составил 7 л. Каков выход реакции восстановления нитробензола, если выходы остальных реакций принять равными 100%?

1270. Нитробензол массой 24,6 г восстановили в анилин, который полностью прогидрировали, продукт гидрирования сожгли. Газы, полученные в реакции горения, пропустили через трубку с оксидом фосфора(V) масса последней увеличилась на 17,82 г. Определите выход целевого продукта на первой стадии (в %), считая, что последующие реакции протекали со 100%-м выходом.

1271. Смесь толуола, фенола и анилина общей массой 12 г обработали избытком 0,1 М раствора соляной кислоты; при этом масса органического слоя уменьшилась на 3,7 г. При обработке высушенного органического слоя металлическим натрием выде-

лилось 537 мл газа (при температуре 30 °С и давлении 95 кПа). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1272. Смесь фенола, анилина и диэтилового эфира полностью прореагировала с 70 мл 0,3 М раствора гидроксида натрия. Органический слой отделили и пропустили через него избыток хлороводорода, при этом выпало 3,89 г осадка, а масса органического слоя оказалась равной 38,9 г. При добавлении к органическому слою водного раствора нитрата серебра выпало 2,87 г белого осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1273. При обработке смеси хлорида фениламмония и бензойной кислоты избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ объемом 1,12 л (н. у.). Анилин, выделенный из такого же количества смеси, при сжигании в избытке кислорода образует 224 мл газа (н. у.), не вступающего во взаимодействие с известковой водой. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

1274. Для нейтрализации смеси массой 27,7 г, содержащей уксусную кислоту и сульфат первичного амина, потребовалось 145,5 мл 10%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл). При обработке такого же количества смеси избытком хлорида бария выделился осадок массой 23,3 г. В исходном сульфате содержится равное число атомов азота и серы. Сульфат какого амина находился в смеси?

1275. На нейтрализацию смеси массой 30 г, состоящей из бензола, фенола и анилина, пошло 49,7 мл 17%-й соляной кислоты (плотность 1,08 г/мл). При взаимодействии такого же количества смеси с избытком бромной воды образовался осадок массой 99,05 г. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1276. Масса 12,5%-й соляной кислоты, которая может вступить во взаимодействие со смесью анилина и фенола, в 1,5 раза больше массы 15%-го раствора гидроксида калия, который может вступить в реакцию с тем же количеством той же смеси. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1277. Смесь предельного диамина и алкина, молекулы которых содержат одинаковое число атомов водорода, имеет в парáх плотность по воздуху 2,138. Какую массу 3%-й бромной воды может обесцветить такая смесь массой 5 г?

1278. Смесь циклоалкана и предельного амина, в молекуле которого на один атом водорода больше, чем в молекуле циклоалкана, в 2 раза тяжелее воздуха. Вычислите массу вещества, образовавшегося после пропускания этой смеси объемом 3 л (н. у.) через 20 г 16,3%-й соляной кислоты.

1279. Мононитропроизводное, образовавшееся в результате нитрования 36,8 г ароматического углеводорода, восстановили же-

лезом в кислой среде и получили с выходом 60% вещество, которое полностью поглощает газ, выделившийся при действии избытка концентрированной серной кислоты на хлорид натрия массой 14,04 г. Установите структуру исходного углеводорода.

1280. Смесь двух газов, один из которых легче воздуха, пропущена последовательно через трубки, заполненные оксидом меди(II) (при 400 °С), оксидом фосфора(V) и твердым гидроксидом калия, нанесенным на инертный носитель и взятым в избытке. Масса первой трубки уменьшилась на 0,192 г, массы второй и третьей трубок увеличились на 0,144 г и 0,088 г соответственно. После пропускания газов через трубки было получено 22,4 мл (н. у.) газообразного вещества. Масса исходной газовой смеси была равна 0,068 г. Установите объем исходной газовой смеси (при н. у.) и массовые доли газов в ней.

1281. К 35 л смеси, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 25 л бромоводорода, после чего была получена смесь газов, имеющая плотность по воздуху 1,942. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

1282. Вещество А состава $C_8H_9O_2N$ восстанавливается цинком в солянокислой среде до вещества $C_8H_{12}NCl$. При окислении вещества А водным раствором перманганата калия образуется вещество $C_7H_4KO_4N$. При реакции А с бромом в присутствии $FeBr_3$ образуется только одно монобромпроизводное. Установите структурную формулу вещества А и предложите способ его получения. Напишите уравнения перечисленных реакций.

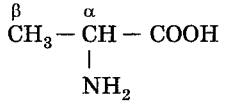
Глава 30

АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

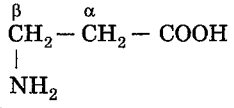
Многие биологически активные молекулы в своем составе имеют несколько химически различных функциональных групп, способных к взаимодействию между собой или с функциональными группами других молекул. Один из примеров — моносахариды (гл. 28), в молекулах которых несколько гидроксильных и одна карбонильная группы. Другой важный пример бифункциональных природных соединений — аминокислоты.

§ 30.1. Аминокислоты

Аминокислоты — бифункциональные органические соединения, в молекулах которых имеются карбоксильная группа –COOH и аминогруппа $-NH_2$. В зависимости от взаимного расположения этих функциональных групп различают α-, β-аминокислоты и т. д.



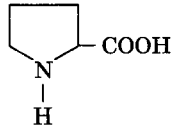
α-аминопропионовая кислота



β-аминопропионовая кислота

Греческая буква при атоме углерода обозначает его удаленность от карбоксильной группы. Мы будем рассматривать только α-*аминокислоты*, поскольку *другие аминокислоты в природе встречаются значительно реже*.

В состав всех белков входят 20 аминокислот; из них 19 содержат NH_2-группу (см. табл. 30.1), одна аминокислота, пролин, — NH-группу:

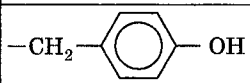
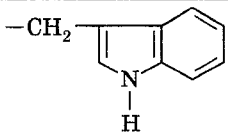
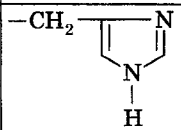
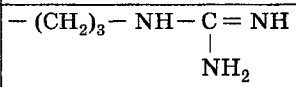


пролин

Все природные аминокислоты имеют тривиальные названия.

Таблица 30.1

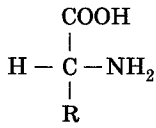
α-Аминокислоты $H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH$

Аминокислота	Обозначение трехбуквенное (и однобуквенное)	–R	Молекулярная формула
Глицин	Gly (G)	–H	$C_2H_5NO_2$
Аланин	Ala (A)	$-CH_3$	$C_3H_7NO_2$
Валин	Val (V)	$-CH(CH_3)_2$	$C_5H_{11}NO_2$
Лейцин	Leu (L)	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	$C_6H_{13}NO_2$
Изолейцин	Ile (I)	$-CH(CH_3)-C_2H_5$	$C_6H_{13}NO_2$
Цистеин	Cys (C)	$-CH_2-SH$	$C_3H_7SNO_2$
Метионин	Met (M)	$-CH_2-CH_2-S-CH_3$	$C_5H_{11}SNO_2$
Серин	Ser (S)	$-CH_2-OH$	$C_3H_7NO_3$
Треонин	Thr (T)	$-CH(OH)-CH_3$	$C_4H_9NO_3$
Фенилаланин	Phe (F)	$-CH_2-C_6H_5$	$C_9H_{11}NO_2$
Тирозин	Tyr (Y)		$C_9H_{11}NO_3$
Триптофан	Trp (W)		$C_{11}H_{12}N_2O_2$
Аспарагиновая кислота	Asp (D)	$-CH_2-COOH$	$C_4H_7NO_4$
Глутаминовая кислота	Glu (E)	$-CH_2-CH_2-COOH$	$C_5H_9NO_4$
Аспарагин	Asn (N)	$-CH_2-CO-NH_2$	$C_4H_8N_2O_3$
Глутамин	Gln (Q)	$-CH_2-CH_2-CO-NH_2$	$C_5H_{10}N_2O_3$
Гистидин	His (H)		$C_6H_9N_3O_2$
Лизин	Lys (K)	$-(CH_2)_4-NH_2$	$C_6H_{14}N_2O_2$
Аргинин	Arg (R)		$C_6H_{14}N_4O_2$

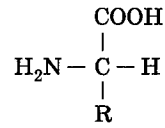
Простейшая аминокислота — глицин (аминоуксусная кислота). Остальные природные аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

1) *гомологи глицина* — аланин, валин, лейцин, изолейцин;
2) *серосодержащие* аминокислоты — цистеин, метионин;
3) аминокислоты *с алифатической гидроксильной группой* — серин, треонин;
4) *ароматические* аминокислоты — фенилаланин, тирозин, триптофан;
5) аминокислоты *с кислотным радикалом* — аспарагиновая и глутаминовая кислоты;
6) аминокислоты *с амидной группой* — аспарагин, глутамин;
7) аминокислоты с *основным радикалом* — гистидин, лизин, аргинин.

Изомерия. Во всех α-аминокислотах, кроме глицина, α-углеродный атом связан с четырьмя разными заместителями, поэтому все эти аминокислоты могут существовать в виде двух изомеров (*энантиомеров*), структурные формулы которых — зеркальные отражения друг друга (*оптическая изомерия*)[1]. Каждый изомер относят к D- или L-ряду в зависимости от того, совпадает его конфигурация с конфигурацией D-глицеринового альдегида или нет.



D-аминокислота

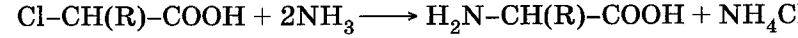


L-аминокислота

Белки животных организмов состоят только из L-аминокислот[2].

Физические свойства. Аминокислоты — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

Получение. Основной способ получения аминокислот — замещение атома галогена на аминогруппу в галогензамещенных кислотах. Этот способ аналогичен получению аминов из алкилгалогенидов и аммиака. Выделяющийся при замещении галогеноводород связывают избытком аммиака.



[1] Треонин и изолейцин имеют по два асимметрических атома углерода и существуют в виде четырех стереоизомеров.

[2] Биологи до сих пор не смогли достоверно объяснить причины такой избирательности. Вероятно, эта проблема связана с происхождением жизни на Земле.

Химические свойства. Аминокислоты — амфотерные органические соединения, содержащие в молекуле две функциональные группы противоположного характера: аминогруппу с основными свойствами и карбоксильную группу с кислотными свойствами. Аминокислоты реагируют как с кислотами, так и с основаниями:

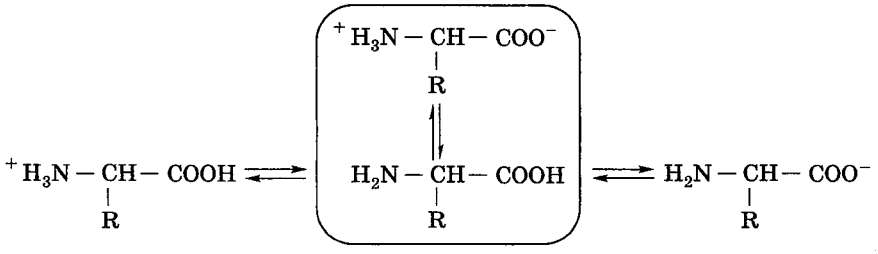
$$H_2N\text{–}CH_2\text{–}COOH + HCl \longrightarrow Cl[H_3N\text{–}CH_2\text{–}COOH]$$

$$H_2N\text{–}CH_2\text{–}COOH + NaOH \longrightarrow H_2N\text{–}CH_2\text{–}COONa + H_2O$$

В твердом состоянии и в водных растворах аминокислоты существуют в виде биполярных ионов (внутренних солей), которые образуются при переносе протона от карбоксильной группы к аминогруппе.

$$H_2N\text{–}CH_2\text{–}COOH \rightleftarrows {}^{+}H_3N\text{–}CH_2\text{–}COO^{-}$$

Кислотно-основные превращения аминокислот в различных средах можно изобразить следующей общей схемой:



Водные растворы аминокислот имеют нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от числа функциональных групп в молекуле. Так, глутаминовая кислота образует кислый раствор (две группы –COOH, одна $-NH_2$), лизин — щелочной (одна группа –COOH, две $-NH_2$).

Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа замещается на гидроксильную группу и аминокислота превращается в гидроксикислоту.

$$H_2N\text{–}CH(R)\text{–}COOH + HNO_2 \longrightarrow HO\text{–}CH(R)\text{–}COOH + N_2\uparrow + H_2O$$

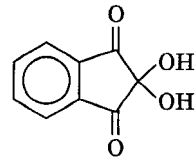
На измерении объема выделившегося азота основан метод количественного анализа аминокислот (метод *Ван Слайка*).

Аминокислоты могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира).

$$H_2N\text{–}CH(R)\text{–}COOH + R'OH \xrightarrow{HCl} H_2N\text{–}CH(R)\text{–}COOR' + H_2O$$

В сложных эфирах аминокислот отсутствует биполярная структура; это летучие соединения.

Качественные реакции. 1) Все аминокислоты окисляются *нингидрином*

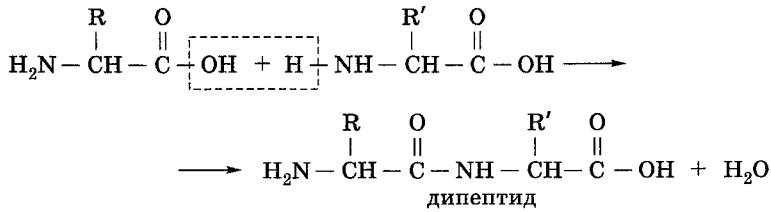


с образованием продуктов, окрашенных в сине-фиолетовый цвет. Пролин дает с нингидрином желтое окрашивание. Эта реакция может быть использована для количественного определения аминокислот спектрофотометрическим методом.

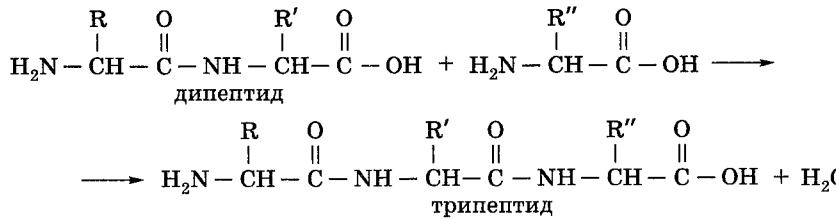
2) При нагревании ароматических аминокислот с концентрированной азотной кислотой происходит нитрование бензольного кольца с образованием окрашенных в желтый цвет соединений — так называемая *ксантопротеиновая реакция* (от греч. ксантос — желтый).

§ 30.2. Пептиды

Пептиды можно рассматривать как продукты конденсации двух или более молекул аминокислот. Две молекулы аминокислоты могут реагировать друг с другом с отщеплением молекулы воды и образованием *дипептида*, в котором фрагменты связаны пептидной связью –CO–NH–.



Молекула дипептида, подобно аминокислотам, содержит аминогруппу и карбоксильную группу и может реагировать с еще одной молекулой аминокислоты с образованием трипептида.



Процесс наращивания пептидной цепи в принципе может продолжаться неограниченно и приводить к веществам с очень высокой молекулярной массой (белкам).

Число пептидов, которые могут быть построены из 20 природных аминокислот, огромно. Теоретически из n аминокислотных остат-

ков можно получить 20^n пептидов: 400 дипептидов, 8000 трипептидов и т. д. При $n = 62$ число возможных пептидов превосходит число атомов во Вселенной (10^{80}).

Формулы пептидов обычно записывают так, что свободная аминогруппа (N-конец цепи) находится слева, а свободная карбоксильная группа (С-конец) — справа. Пептидная цепь построена из повторяющихся участков –CH–CO–NH– с различными боковыми группами R, R′ и т. д. (см. табл. 30.1).

Структурную формулу пептидов, содержащих большое число остатков аминокислот, записывают в сокращенном виде с использованием обозначений, приведенных в таблице 30.1. Например, на рисунке 30.1 приведена структурная формула *вазопрессина* — пептида, построенного из девяти аминокислотных остатков. Этот пептид можно записать с помощью сокращенной формулы, где аминокислотные остатки обозначены трехбуквенными или однобуквенными символами (рис. 30.2).

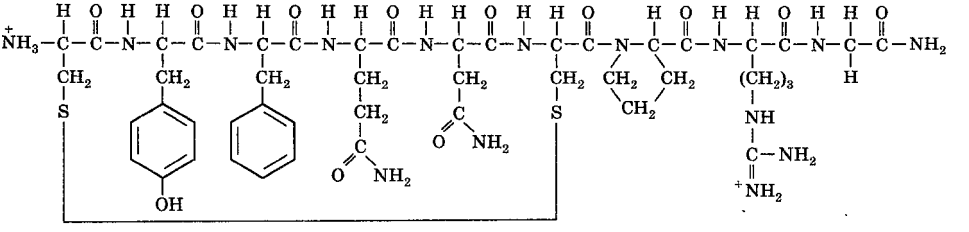


Рис. 30.1. Структурная формула вазопрессина

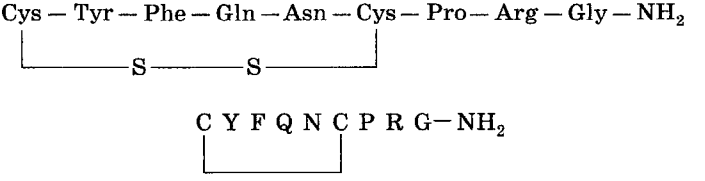


Рис. 30.2. Две сокращенные формулы вазопрессина

Обратите внимание на то, что в вазопрессине остатки цистеина связаны дисульфидным мостиком, а на С-конце цепи находится амидная группа $-CO-NH_2$ вместо карбоксильной.

Химические свойства. Основное свойство пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α-аминокислоты. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Последовательность аминокислот в цепи может быть установлена путем частичного гидролиза пептида. Для этого необходимо последовательно одну за другой отщеплять аминокислоты от одного из концов цепи и устанавливать их структуру.

Гидролиз пептидов может происходить в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. В кислой и щелочной средах образуются соли аминокислот (примеры реакций см. в задачах 177, 178). Ферментативный гидролиз имеет важное значение, так как протекает *селективно* и позволяет расщеплять пептидную цепь в строго определенных «точках». Интересно, что селективный гидролиз может протекать и под действием неорганических реагентов. Так, бромциан BrCN расщепляет полипептидную цепь только по пептидной связи, образованной карбоксильной группой метионина.

Биологическое значение. Многие пептиды проявляют биологическую активность. Простейший трипептид *глутатион* относится к классу гормонов — веществ, регулирующих процессы жизнедеятельности. Этот гормон построен из остатков глицина, цистеина и глутаминовой кислоты. Известны гормоны, содержащие девять аминокислотных остатков, — вазопрессин и *окситоцин*. Вазопрессин повышает кровяное давление, а окситоцин стимулирует выделение молока молочными железами.

§ 30.3. Белки

Белки — природные полипептиды; они имеют очень большую молекулярную массу (от 10 000 до десятков миллионов). Белки входят в состав всех живых организмов и выполняют разнообразные биологические функции.

Строение. Строение полипептидной цепи в белках принято характеризовать четырьмя уровнями организации. Последовательность аминокислот в полипептидной цепи называют *первичной структурой белка* (рис. 30.3). Полипептидная цепь линейна только у немно-

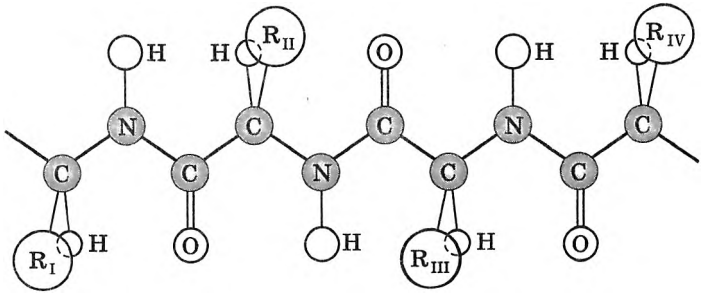


Рис. 30.3. Первичная структура белка

гих белков. У большинства белковых молекул полипептидная цепь определенным образом свернута в пространстве.

Вторичная структура определяется конформацией (укладкой) полипептидной цепи благодаря образованию водородных связей между группами NH и CO. Существует два основных способа укладки цепи — α-спираль (рис. 30.4) и β-складчатая структура (или структура листа).

В α-спирали на одном витке уложены почти четыре аминокислотных остатка (точнее, на 10 витков приходится 36 аминокислотных остатков). Все боковые заместители располагаются снаружи спирали. Между группами NH и CO на соседних витках образуются водородные связи, которые стабилизируют спираль.

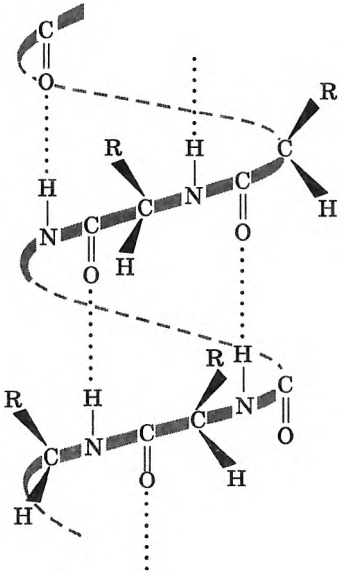


Рис. 30.4. Фрагмент белковой молекулы с α-спиральной конформацией полипептидной цепи

В β-структуре (структуре листа) полипептидные цепи могут иметь параллельное и антипараллельное направления, фрагменты этой структуры также удерживаются водородными связями (рис. 30.5).

Большинство белков содержит как α-спиральные участки, так и β-листы.

Третичная структура белка — это трехмерная конфигурация всей полипептидной цепи в пространстве (рис. 30.6). В образовании третичной структуры участвуют дисульфидные мостики, соединяющие цистеиновые остатки, ионные взаимодействия между противоположно заряженными группами NH_3^+ и COO^- и гидрофобные взаимодействия (молекулы белка стремятся свернуться так, чтобы гидрофобные углеводородные остатки оказались внутри структуры).

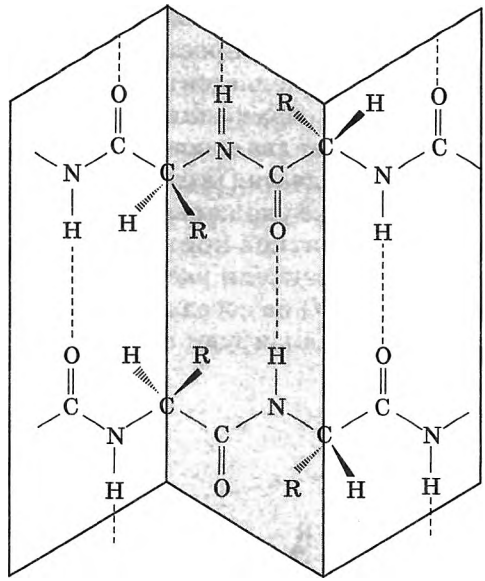


Рис. 30.5. Фрагмент белковой молекулы с укладкой полипептидной цепи в конформации β-листа

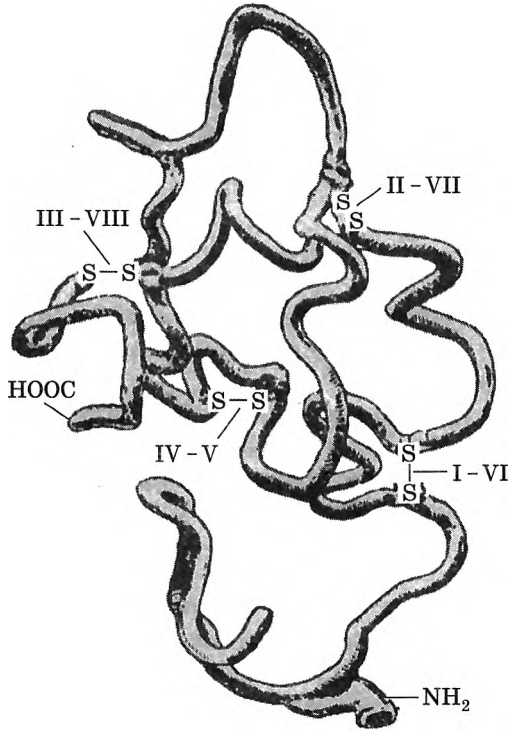


Рис. 30.6. Третичная структура белка рибонуклеазы. Римские цифры относятся к дисульфидным мостикам между цистеиновыми остатками

Третичная структура — высшая форма пространственной организации полипептидной цепи белка. Однако некоторые белки, например гемоглобин, имеют еще и *четвертичную структуру*, которая состоит из нескольких одинаковых или разных полипептидных цепей, определенным образом уложенных в пространстве. Такая надмолекулярная структура стабилизована водородными связями, т. е. взаимодействиями нековалентной природы по типу комплементарности (рис. 30.7).

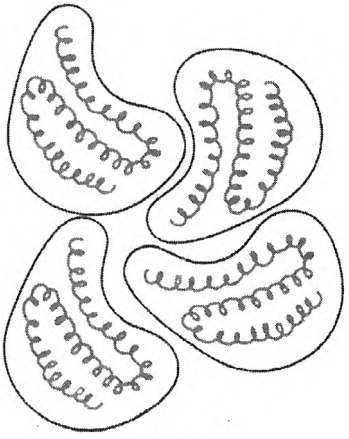


Рис. 30.7. Четвертичная структура белка

Определение структуры белков. Синтез белков. Ключевой этап определения структуры белка — расшифровка последовательности аминокислот в первичной структуре. Для этого белок сначала разделяют на полипептидные цепи (если их несколько), а затем анализируют аминокислотный состав каждой цепи путем последовательного отщепления аминокислот (см. § 30.2). Это очень трудоемкая процедура, поэтому первичная структура надежно установлена только для достаточно простых белков.

Первый белок, у которого была расшифрована первичная структура, — гормон *инсулин* (1955 г.). Это простой белок, состоящий из двух полипептидных цепей (одна цепь содержит 21 аминокислотный остаток, другая — 30 остатков), соединенных двумя дисульфидными мостиками (рис. 30.8). На установление его структуры английскому биохимику Ф. Сенгеру потребовалось 10 лет.

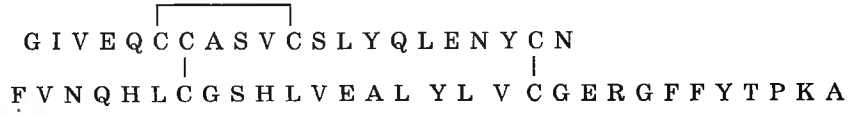


Рис. 30.8. Строение молекулы инсулина (в однобуквенной символике)

Для изучения пространственной структуры белков используют методы рентгеноструктурного анализа и нейтронографии, а также спектроскопические методы.

Принципиальная возможность синтеза белков была доказана на примере двух гормонов — вазопрессина и окситоцина. Впоследствии были синтезированы более сложные белки инсулин и рибонуклеаза (124 аминокислотных остатка).

Для синтеза белков широко используют твердофазный метод, разработанный в начале 60-х гг. XX в. американским химиком Б. Меррифилдом. В этом методе первая аминокислота закрепляется на полимерном носителе и к ней последовательно присоединяются последующие кислотные остатки. По окончании синтеза готовую полипептидную цепь «снимают» (отделяют) с носителя.

В настоящее время чаще используют не химический синтез белков, а микробиологические методы.

В живой природе белковый синтез происходит очень быстро, всего за несколько секунд. Живые клетки организованы как высокотехнологичные «фабрики», в которых четко налажена система поставки сырья (аминокислот) и технология сборки. Информация о первичной структуре всех белков организма содержится в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК) (см. гл. 31).

Физические свойства белков весьма разнообразны и определяются их строением. По физическим свойствам белки делят на два класса: *глобулярные белки* растворяются в воде или образуют коллоидные растворы, *фибриллярные белки* в воде нерастворимы.

Химические свойства. 1) Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называется *денатурацией*. Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. Пример денатурации — свертывание яичных белков при варке яиц. Денатурация может происходить обратимо и необратимо.

Необратимая денатурация может быть вызвана образованием нерастворимых веществ при действии на белки солей тяжелых металлов — свинца или ртути.

2) Гидролиз белков — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

3) Для белков известны несколько *качественных реакций*. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди(II) в щелочном растворе — *биуретовую* реакцию. Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), дают желтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты — *ксантопротеиновая* реакция.

Биологическое значение белков. Эти биополимеры имеют очень большое значение в природе. Упомянем только важнейшие функции белков в живых организмах.

1) Абсолютно все химические реакции в организме протекают в присутствии биокатализаторов — *ферментов*. Даже такая простая реакция, как гидратация углекислого газа, катализируется ферментом карбоангидразой. Большинство известных ферментов представляют собой белковые молекулы. Белки — это очень активные и, самое главное, селективные катализаторы. Они ускоряют реакции в миллионы раз, причем для каждой реакции существует свой фермент.

2) Некоторые белки выполняют транспортные функции и переносят молекулы или ионы в места синтеза или накопления. Например, содержащийся в крови белок *гемоглобин* переносит кислород к тканям, а белок *миоглобин* запасает кислород в мышцах.

3) Белки — это строительный материал клеток. Из них построены опорные, мышечные, покровные ткани.

4) Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Существуют специфические белки (*антитела*), которые способны распознавать и связывать чужеродные объекты — вирусы, бактерии, чужие клетки.

5) Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается фоторецептором родопсином. Рецепторы, активизируемые низкомолекулярными веществами типа ацетилхолина, передают нервные импульсы в местах соединения нервных клеток.

Из приведенного перечня функций белков ясно, что белки жизненно необходимы любому организму, следовательно, очень важно включать белки в рацион питания. В процессе пищеварения белки гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьем для синтеза различных белков в организме. Некоторые аминокислоты организм не в состоянии синтезировать и получает их только с пищей. Эти аминокислоты называют *незаменимыми*. Для человека незаменимые аминокислоты — триптофан, лейцин, изолейцин, валин, треонин, лизин, метионин и фенилаланин.

Задачи с решениями

Задача 176. Определите строение сложного эфира α-аминокислоты, если известно, что он содержит 15,73% азота по массе.

Решение. Сложный эфир α-аминокислоты имеет общую формулу

$$H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$$

где R — водород или углеводородный радикал, R′ — углеводородный радикал. В 1 моль этого вещества содержится 1 моль атомов N массой 14 г, что составляет 15,73% общей (молярной) массы; следовательно, молярная масса эфира:

$$M(H_2N\text{–}CH(R)\text{–}COOR') = 14/0{,}1573 = 89 \text{ г/моль}$$

На долю двух радикалов приходится

$$M(R + R') = 89 - M(H_2N + CH + COO) = 16 \text{ г/моль}$$

Это возможно только в том случае, если R — H, R′ — CH_3. Таким образом, искомый эфир — метилглицинат, т. е. метиловый эфир аминоуксусной кислоты (глицина):

$$H_2N\text{–}CH_2\text{–}COO\text{–}CH_3$$

Ответ. Метиловый эфир аминоуксусной кислоты.

Задача 177. Среди изомеров состава $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ выберите такой, из которого в одну-две стадии можно получить соединение состава $C_3H_9O_6S_2N$.

Решение. Конечное соединение содержит в 2 раза меньше атомов углерода, чем исходное, поэтому можно предположить, что схема реакций включала гидролиз и что исходное вещество — дипептид. Конечное соединение содержит азот и серу, поэтому вероятно, что это сернокислая соль аминокислоты. Если из формулы $C_3H_9O_6S_2N$ вычесть H_2SO_4, получим $C_3H_7O_2SN$. Это формула аминокислоты цистеина. Если молекулярную формулу цистеина умножить на 2 и вычесть H_2O, получим $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ — формулу исходного соединения.

Таким образом, исходное соединение $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ — дипептид цистеина, конечное соединение $C_3H_9O_6S_2N$ — сульфат цистеина $HS\text{–}CH_2\text{–}CH(NH_3HSO_4)\text{–}COOH$.

Сульфат цистеина можно получить в одну стадию путем гидролиза дипептида цистеина при нагревании с избытком серной кислоты.

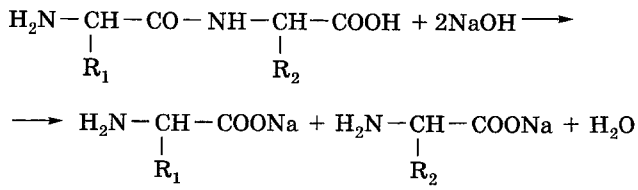


Процесс можно провести в две стадии, если сначала гидролизовать дипептид в щелочной среде, а затем добавить избыток серной кислоты.

Ответ. $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ — дипептид цистеина.

Задача 178. При полном гидролизе 14,6 г природного дипептида раствором щелочи (массовая доля гидроксида натрия 12%, плотность раствора 1,2 г/мл) из раствора выделено 11,1 г соли, массовая доля натрия в которой равна 20,72%. Установите возможную структурную формулу исходного дипептида и вычислите объем раствора щелочи, израсходованного на гидролиз.

Решение. Запишем уравнение гидролиза в общем виде:



Одна из солей содержит 20,72% Na, следовательно, ее молярная масса равна 23/0,2072 = 111 г/моль и ее количество составляет 11,1/111 = 0,1 моль. Молярная масса углеводородного радикала в составе этой соли (R_1 или R_2):

$$M(R) = 111 - M(H_2N) - M(CH) - M(COONa) = 111 - 16 - 13 - 67 = 15$$

Это CH_3.

Найдем другой радикал. Количество дипептида 0,1 моль, его молярная масса 14,6/0,1 = 146 г/моль. Молярная масса второго радикала:

$$146 - M(H_2N) - M(CHCH_3) - M(CONH) - M(CH) - M(COOH) = \\ = 146 - 16 - 28 - 43 - 13 - 45 = 1$$

Это H.

Таким образом, искомый дипептид состоит из остатков аминопропионовой и аминоуксусной аминокислот. Каждая из этих аминокислот может находиться либо в «голове» дипептида (со стороны группы COOH), либо в «хвосте» (со стороны группы NH_2), поэтому для пептида возможны две формулы:

1) H_2N–CH(CH_3)–CO–NH–CH_2–COOH (аланилглицин);
2) H_2N–CH_2–CO–NH–CH(CH_3)–COOH (глицилаланин).

Ответ. Аланилглицин или глицилаланин.

Задачи для самостоятельного решения

1283. Напишите уравнение реакции образования соединения с пептидной связью.

1284. Приведите примеры изомерных аминокислот, отличающихся строением углеродного скелета.

1285. Напишите структурные формулы трех аминомасляных кислот.

1286. Напишите формулы двух аминокислот, одна из которых имеет оптические изомеры, а другая нет.

1287. Напишите формулы двух аминокислот, у которых преобладают:
а) кислотные свойства;
б) основные свойства.

1288. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность аланина (2-аминопропионовой кислоты).

1289. Напишите структурные формулы двух веществ, имеющих молекулярную формулу $C_3H_7NO_2$. С помощью какой реакции можно различить эти вещества?

1290. Среди изомеров состава $C_2H_3O_2Cl$ выберите такой, из которого можно получить соединение состава $C_4H_8N_2O_4Ca$.

1291. Среди изомеров состава $C_3H_5O_2Cl$ выберите такой, из которого можно получить соединение состава $C_3H_9NO_6S$.

1292. Среди изомеров состава $C_2H_3O_2Cl$ выберите такой, из которого можно получить соединение состава $C_2H_6N_2O_5$.

1293. Среди изомеров состава $C_4H_8O_3N_2$ выберите такой, из которого в одну или две стадии можно получить соединение состава $C_2H_6N_2O_5$.

1294. Среди изомеров состава $C_6H_{12}O_3N_2$ выберите такой, из которого в одну или две стадии можно получить соединение состава $C_3H_6NO_2K$.

1295. Среди изомеров состава $C_{10}H_{16}O_7N_2$ выберите такой, из которого в одну-две стадии можно получить соединение состава $C_5H_{10}O_4NCl$.

1296. Сколько трипептидов может быть получено из трех аминокислот: цистеина, аланина и лизина? Напишите структурные формулы двух возможных трипептидов.

1297. Вещество А представляет собой кристаллы, растворимые в воде. При действии бромоводородной кислоты А образует соль В, а при действии гидроксида кальция — соль С. При горении вещества А образуются два газа, не поддерживающих горение, один из которых не вызывает помутнение известковой воды. Определите вещества А, В и С. Напишите их формулы и уравнения реакций.

1298. Напишите формулы двух природных дипептидов, состоящих из разных аминокислотных остатков и имеющих в молекуле шесть атомов углерода и три атома кислорода.

1299. Напишите формулу природного трипептида, в молекуле которого на четыре атома кислорода приходится три атома серы.

1300. Вычислите массу 15%-го раствора аминоуксусной кислоты, которую можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом с выходом продукта на каждой стадии 75%.

1301. К 150 г 5%-го раствора аминоуксусной кислоты добавили 100 г 5%-го раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

1302. Напишите возможную формулу вещества А состава $C_9H_{11}NO_2$, которое в реакции с хлороводородной кислотой превращается в соединение состава $C_9H_{12}ClNO_2$, а с гидроксидом натрия — в $C_9H_{10}NNaO_2$. Реагируя с пропанолом-2, соединение А образует $C_{12}H_{17}NO_2$. Напишите уравнения упомянутых реакций.

1303. Соединение состава $C_5H_9NO_4$ в реакции с гидроксидом натрия образует соединение состава $C_5H_7NNa_2O_4$, с хлороводородной кислотой — $C_5H_{10}ClNO_4$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $C_9H_{17}NO_4$. Предложите одну из возможных структур этого соединения и напишите уравнения упомянутых реакций.

1304. Смесь α-аминокислоты и первичного амина общей массой 16,3 г (мольное соотношение компонентов в смеси 3 : 1) может прореагировать с 20 г 36,5%-й соляной кислоты. Определите качественный и количественный (в граммах) состав смеси, если известно, что оба вещества содержат одинаковое число атомов углерода.

1305. При кислотном гидролизе 33 г дипептида образовалось только одно вещество — хлороводородная соль одной из аминокислот. Масса соли равна 55,75 г. Установите строение дипептида.

1306. При щелочном гидролизе 48 г дипептида образовалось только одно вещество — натриевая соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 66,6 г. Установите строение дипептида.

1307. При гидролизе 37,8 г трипептида образовалась только одна аминокислота, масса которой равна 45 г. Установите строение трипептида.

1308. Смесь массой 20 г, состоящая из метиламина, аминоуксусной кислоты и этилацетата, может прореагировать с хлороводородом объемом 4,93 л (н. у.). Та же смесь массой 40 г может прореагировать с 300 мл 1,4 М раствора гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

1309. При частичном гидролизе пептида А, имеющего молекулярную массу 307 г/моль и содержащего 13,7% азота по массе, получено два пептида В и С. Образец пептида В массой 0,480 г может при нагревании вступить в реакцию с 11,2 мл 0,536 М раствора соляной кислоты. Образец пептида С массой 0,708 г полностью реагирует при нагревании с 15,7 мл 2,1%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,02 г/мл). Установите возможную структурную формулу пептида А и назовите его.

1310. При нагревании соединения А состава $C_7H_{12}N_2O_5$ с избытком раствора гидроксида калия образовалось соединение состава $C_5H_7NO_4K_2$. При обработке соединения А разбавленной азотной кислотой (без нагревания) образуется вещество состава $C_7H_{13}N_3O_8$. Установите возможную структуру А и напишите уравнения реакций.

1311. При полном гидролизе смеси трех дипептидов образовалась смесь тирозина, глицина, аланина, серина и глутаминовой кислоты. Один из дипептидов может вступить в реакцию солеобразования с 6,36 г насыщенного раствора KOH (растворимость 112 г KOH в 100 г воды) и с 9,83 мл 12,0%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,068 г/мл). При обработке этого дипепти-

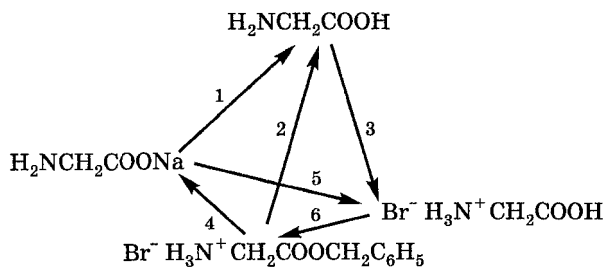
да избытком гидрокарбоната натрия выделяется 896 мл (н. у.) газа. Установите возможную структуру дипептида и его массу.

1312. При полном гидролизе смеси дипептидов образовалась смесь лизина, цистеина, аланина, серина и глутаминовой кислоты. Один из дипептидов сожгли, а продукты пропустили последовательно через трубку с безводным сульфатом меди(II) и через избыток известковой воды, при этом выделился осадок и остался непоглощенным газ объемом 67,2 мл (н. у.). Осадок обработали избытком соляной кислоты, выделившийся газ смешали с избытком сероводорода и нагрели, при этом образовалось 0,192 г твердого вещества. Установите возможные структуры дипептида и вычислите, как изменилась масса трубки с безводным сульфатом меди.

1313. При гидролизе смеси трипептидов образовалась смесь лизина, глицина, аланина, фенилаланина и тирозина. Один из трипептидов сожгли и продукты горения пропустили через избыток известковой воды; образовалось 25,2 г осадка и остался непоглощенным газ объемом 1,008 л (н. у.). При гидролизе образца этого трипептида такой же массы образовались аминокислоты, масса которых на 0,648 г больше массы исходного соединения. Установите возможную структуру трипептида и его массу.

1314. К раствору дипептида, образованного двумя аминокислотами, относящимися к гомологическому ряду аминоуксусной кислоты, добавили 50 г 16%-го раствора NaOH и смесь нагрели. По завершении гидролиза молярные концентрации натриевых солей в растворе составили по 0,2 моль/л, концентрация NaOH уменьшилась до 0,4 моль/л; после выпаривания раствора масса твердого остатка оказалась равна 15,8 г. Установите возможные структурные формулы дипептида и вычислите его массу, если известно, что в одной из солей массовая доля натрия равна 18,4%.

1315. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



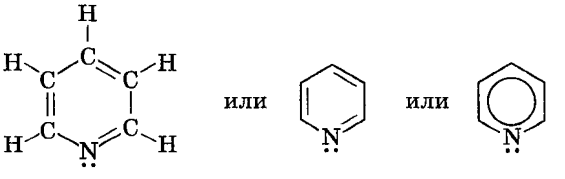
Глава 31

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения — это органические соединения, содержащие в своих молекулах циклы, в построении которых принимают участие неуглеродные атомы (гетероатомы). Гетероциклические соединения классифицируют по числу атомов в цикле и по гетероатому. В данной главе мы рассмотрим только некоторые азотсодержащие гетероциклические соединения, производные которых имеют важное биохимическое значение.

§ 31.1. Шестичленные гетероциклы

Пиридин C_5H_5N — простейший шестичленный ароматический гетероцикл с одним атомом азота. Пиридин можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена на атом азота:



Строение. По электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Шесть электронов (по одному от каждого атома), находящихся на негибридных орбиталях, образуют π-электронную ароматическую систему. Из трех гибридных орбиталей атома азота две участвуют в образовании σ-связей C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов (рис. 31.1).

Физические свойства. Пиридин — бесцветная жидкость, немного легче воды, с характерным неприятным запахом; с водой смешивается в любых отношениях.

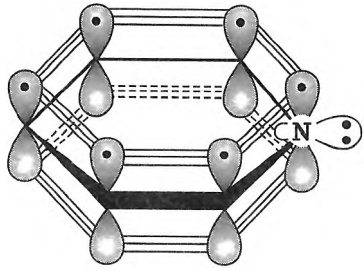


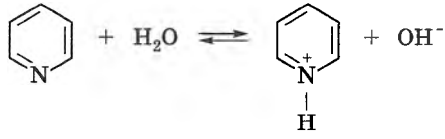
Рис. 31.1. Электронное строение молекулы пиридина

Получение. Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, в которой его содержание составляет 0,08%. В лабораторных условиях пиридин можно синтезировать из синильной кислоты и ацетилена.

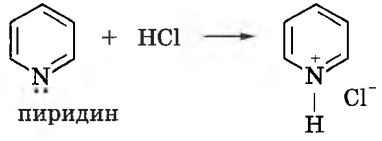
$$2HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \xrightarrow{HgCl_2} C_5H_5N$$

Химические свойства пиридина определяются наличием в молекуле ароматической системы и атома азота, имеющего неподеленную пару электронов.

1. *Основные свойства.* Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины ($K_b = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$). Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет:

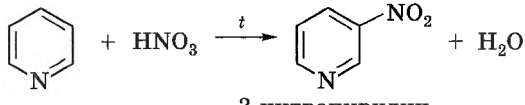


При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния:



пиридин — хлорид пиридиния

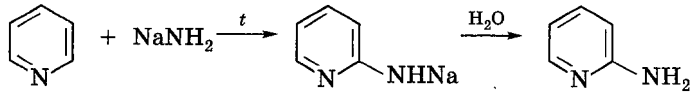
2. *Ароматические свойства.* Подобно бензолу, пиридин вступает в реакции *электрофильного замещения*, однако его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, из-за большой электроотрицательности атома азота. Пиридин нитруется при 300 °С с низким выходом.



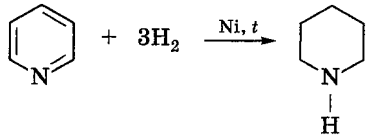
3-нитропиридин

Атом азота в реакциях электрофильного замещения ведет себя как заместитель II рода, поэтому электрофильное замещение происходит в *мета*-положение.

В отличие от бензола пиридин способен вступать в реакции *нуклеофильного замещения*, поскольку атом азота оттягивает на себя электронную плотность из ароматической системы, из-за этого *орто–пара*-положения относительно атома азота обеднены электронами. Так, пиридин может реагировать с амидом натрия, образуя смесь *орто*- и *пара*-аминопиридинов (*реакция Чичибабина*).

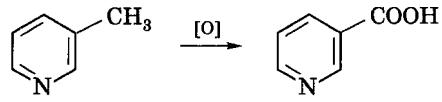


3. При гидрировании пиридина образуется *пиперидин* — циклический вторичный амин; это гораздо более сильное основание, чем пиридин.



пиперидин

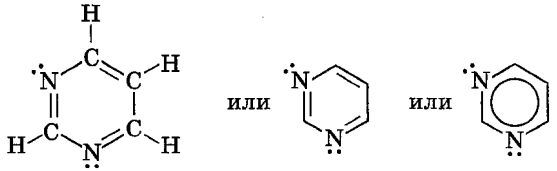
4. *Гомологи* пиридина по химическим свойствам похожи на гомологи бензола. Так, при действии окислителей образуются соответствующие карбоновые кислоты.



3-метилпиридин — пиридин-3-карбоновая (никотиновая) кислота

Никотиновая кислота и ее амид — важные лекарственные препараты (витамин PP); см. задачу 1338.

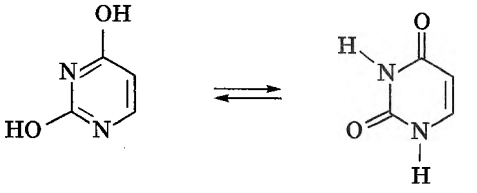
Пиримидин $C_4H_4N_2$ — шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH замещены на атомы N:



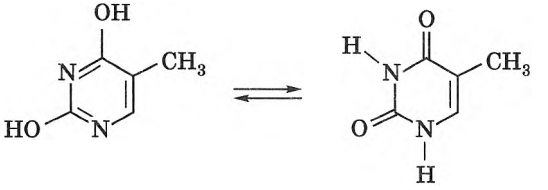
Благодаря наличию в кольце двух электроотрицательных атомов азота пиримидин еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. У пиримидина основные свойства также выражены слабее, чем у пиридина.

Пиримидин — родоначальник класса пиримидиновых оснований, которые участвуют в кодировании генетической информации.

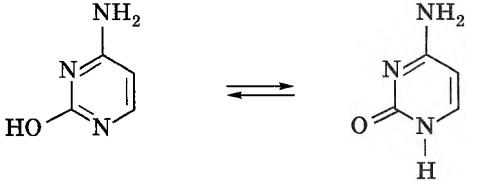
Производные пиримидина — **пиримидиновые основания урацил, тимин, цитозин** — входят в состав нуклеиновых кислот. Пиримидиновые основания могут существовать в двух таутомерных формах (это явление называют лактим-лактамной таутомерией). В свободном состоянии основания существуют в ароматической форме, а в состав нуклеиновых кислот они входят в NH-форме.



урацил (2,4-дигидроксипиримидин)



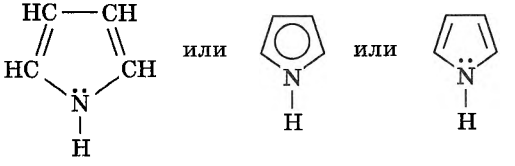
тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин)



цитозин (4-амино-2-гидроксипиримидин)

§ 31.2. Соединения с пятичленным циклом

Пиррол C_4H_4NH — пятичленный гетероцикл с одним атомом азота.



Строение. Атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Четыре электрона, находящиеся на негибридных орбиталях атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют л-электронную ароматическую систему (рис. 31.2).

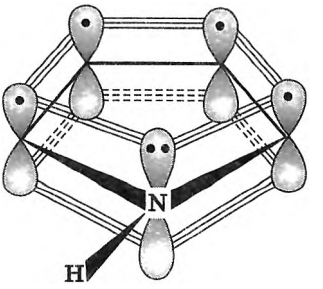


Рис. 31.2. Электронное строение молекулы пиррола

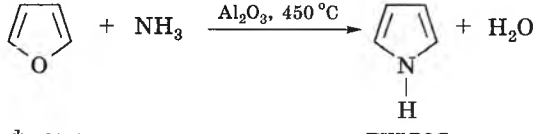
В отличие от пиридина электронная пара атома азота в пирроле вовлечена в ароматическую систему, поэтому пиррол практически лишен основных свойств.

Физические свойства. Пиррол — бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлороформа. Пиррол малорастворим в воде (< 6%), но растворяется в органических растворителях. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет.

Получение. Пиррол получают конденсацией ацетилена с аммиаком

$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow{t,\ Fe_2O_3} C_4H_4NH + H_2$$

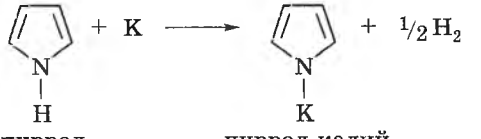
или аммонолизом пятичленных циклов с другими гетероатомами — фурана и тиофена (*реакция Юрьева*).



фуран пиррол

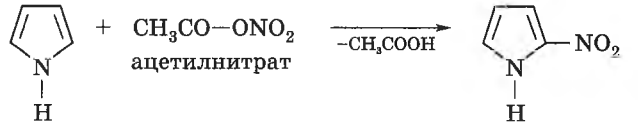
Химические свойства. 1) Сильные неорганические кислоты могут «вытягивать» электронную пару атома азота из ароматической системы, при этом ароматичность нарушается и пиррол превращается в неустойчивое соединение, которое сразу полимеризуется. Неустойчивость пиррола в кислой среде называют ацидофобностью.

2) Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Он реагирует с калием, образуя пиррол-калий:



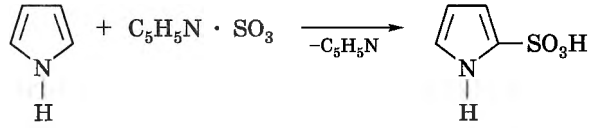
пиррол пиррол-калий

3) Пиррол как ароматическое соединение склонен к реакциям электрофильного замещения, которые протекают преимущественно у α-атома углерода (соседнего с атомом азота). Поскольку пиррол под действием кислот полимеризуется, в этих реакциях используют реагенты, не дающие при диссоциации протонов. Так, для нитрования пиррола используют ацетилнитрат:



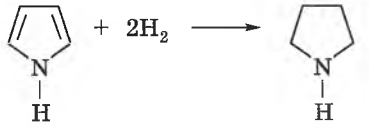
2-нитропиррол

а для сульфирования — комплекс пиридина с оксидом серы(VI):



пиррол-2-сульфокислота

4) При гидрировании пиррола образуется пирролидин — циклический вторичный амин, проявляющий заметные основные свойства.



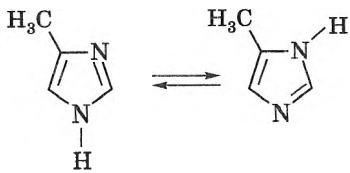
пиррол пирролидин

Интересными свойствами обладают **имидазол** и **пиразол** $C_3H_4N_2$ —пятичленные ароматические гетероциклы, содержащие два атома азота разной природы — пиридиновый и пиррольный.

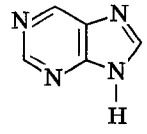


имидазол пиразол

Эти соединения амфотерны: пиридиновый атом азота проявляет слабые основные свойства и способен принимать протон, пиррольный атом азота в составе группы NH проявляет слабые кислотные свойства и способен отдавать протон. Благодаря этому появляется возможность переноса протона между двумя атомами азота, и некоторые производные имидазола и пиразола могут существовать в виде быстро переходящих друг в друга *таутомерных форм*.



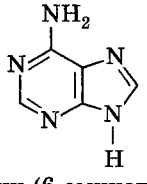
Пурин — гетероцикл, включающий два сочлененных цикла: пиримидиновый и имидазольный.



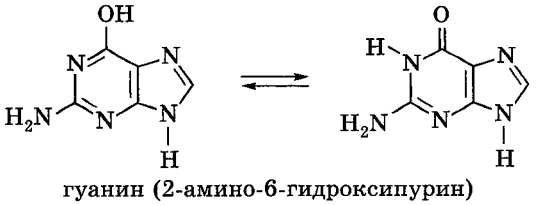
Ароматическая система пурина включает 10 π-электронов (8 электронов двойных связей и два неподеленных электрона пиррольного атома азота). Пурин — амфотерное соединение. Слабые основные свойства пурина обусловлены атомами азота шестичленного цикла, а слабые кислотные свойства — группой NH пятичленного цикла.

Пурин — родоначальник класса пуриновых оснований.

Пуриновые основания (производные пурина) **аденин и гуанин** входят в состав нуклеиновых кислот.



аденин (6-аминопурин)



гуанин (2-амино-6-гидроксипурин)

§ 31.3. Строение нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты — природные биополимеры (*полинуклеотиды*), которые играют огромную роль в хранении и передаче наследственной информации в живых организмах. Молекулярная масса нуклеиновых кислот составляет от 100 тыс. до 60 млрд. Они были открыты и выделены из клеточных ядер еще в XIX в., однако биологическая роль нуклеиновых кислот выяснена только во второй половине XX в.

Строение нуклеиновых кислот можно установить, анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, моносахарид (β-рибоза или β-дезоксирибоза; рис. 31.3) и фосфорная

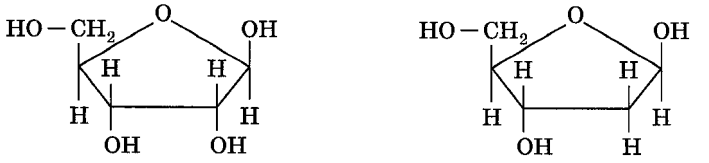
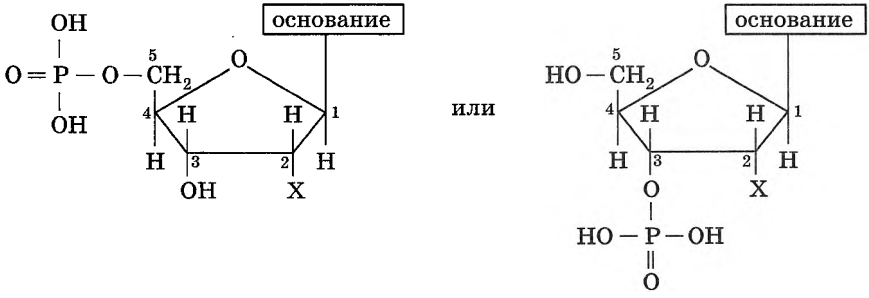


Рис. 31.3. Циклические формулы моносахаридов, входящих в состав нуклеиновых кислот

кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

При частичном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь *нуклеотидов*, молекулы которых построены из остатков фосфорной кислоты, моносахарида (рибозы или дезоксирибозы) и азотистого основания (пуринового или пиримидинового). Остаток фосфорной кислоты связан с атомом С-3 или С-5 моносахарида, остаток основания — с атомом С-1 моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



где для *рибонуклеотидов*, построенных на основе рибозы, X = OH, для *дезоксирибонуклеотидов* на основе дезоксирибозы X = H. В зависимости от азотистого основания различают пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

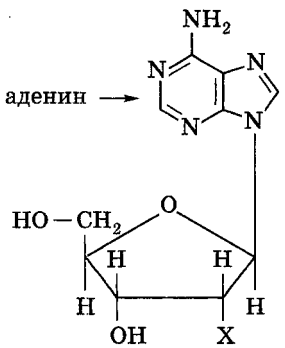
Нуклеотид — основная структурная единица нуклеиновых кислот, их мономерное звено. Нуклеиновые кислоты, состоящие из рибонуклеотидов, называют *рибонуклеиновыми кислотами* (*РНК*). Нуклеиновые кислоты, состоящие из дезоксирибонуклеотидов, называют *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (*ДНК*). В состав молекул РНК входят нуклеотиды, содержащие основания аденин, гуанин, цитозин и урацил. В состав молекул ДНК входят нуклеотиды, содержащие аденин, гуанин, цитозин и тимин. Для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — A, гуанин — G, тимин — T, цитозин — C, урацил — U.

Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи (см. ниже). Последовательность оснований содержит генетическую

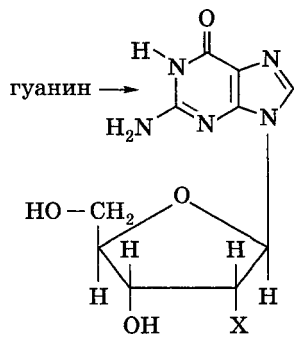
информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (как носители оснований).

При частичном гидролизе нуклеотидов отщепляется остаток фосфорной кислоты и образуются *нуклеозиды*, молекулы которых состоят из остатка пуринового или пиримидинового основания, связанного с остатком рибозы или дезоксирибозы. Ниже приведены структурные формулы основных пуриновых и пиримидиновых нуклеозидов.

Пуриновые нуклеозиды

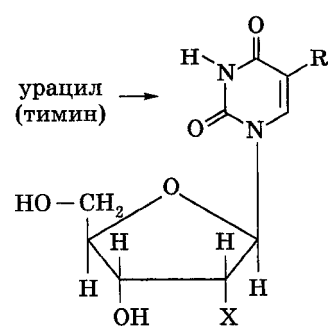


аденозин (X = OH)
дезоксиаденозин (X = H)

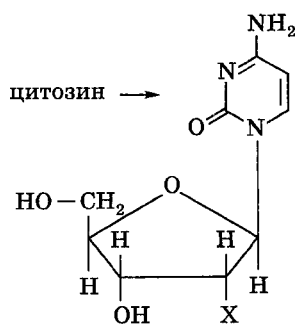


гуанозин (X = OH)
дезоксигуанозин (X = H)

Пиримидиновые нуклеозиды



уридин (R = H, X = OH)
тимидин (R = CH_3, X = H)



цитидин (X = OH)
дезоксицитидин (X = H)

В молекулах ДНК и РНК нуклеотиды соединены в единую полимерную цепь сложноэфирными связями между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при атомах С-3 и С-5 моносахарида (рис. 31.4).

Пространственная структура ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одно из самых важных достижений биохимии XX в.— расшифровка трехмерной структу-

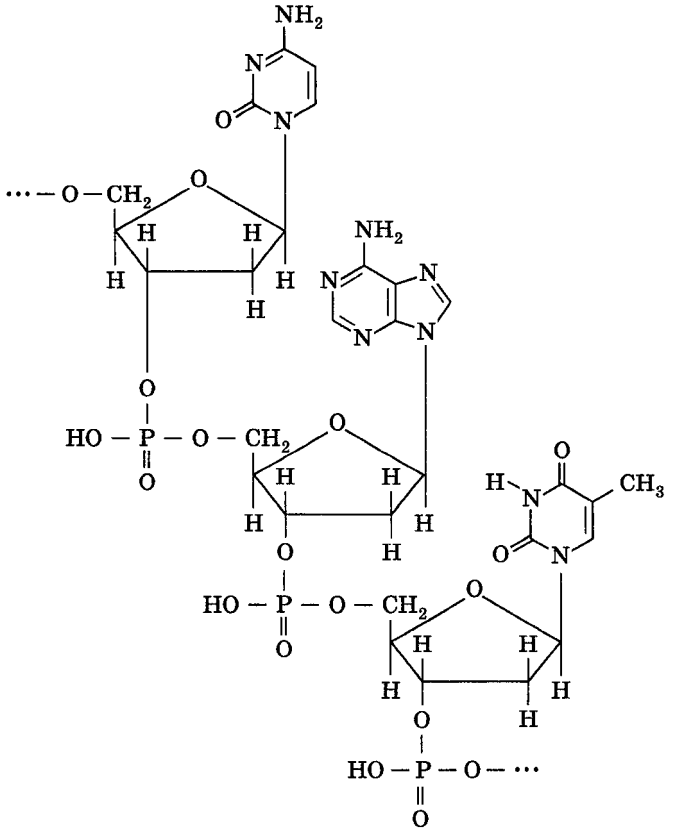


Рис. 31.4. Фрагмент молекулы ДНК, содержащий остатки тимина, аденина и цитозина

ры ДНК. Модель двойной спирали ДНК была предложена в 1953 г. Дж. Уотсоном и Ф. Криком. Эта модель состоит в следующем.

1) Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух антипараллельных (разнонаправленных) полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. 31.5).

2) Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи.

3) Диаметр спирали 20 Å (2 нм), расстояние между соседними основаниями вдоль оси спирали 3,4 Å, они повернуты относительно друг друга на 36°. Таким образом, на полный виток спирали (360°) приходится 10 нуклеотидов, что соответствует длине спирали по оси 34 Å.

4) Две спирали удерживаются вместе водородными связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). В природе размеры оснований и двойной спирали подобраны таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), цитозин (С) — толь-

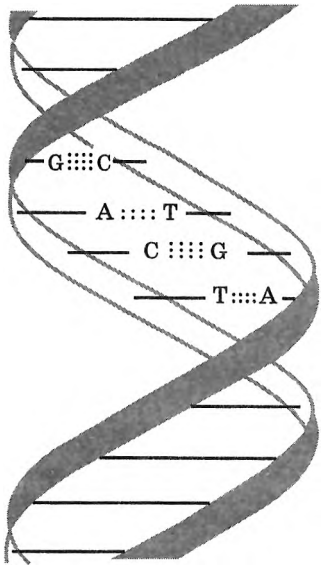


Рис. 31.5. Модель двойной спирали ДНК

ко с гуанином (G) (рис. 31.6). Обратите внимание на то, что в первой паре оснований две водородные связи, а во второй паре — три.

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований пуриновое, другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что в молекуле ДНК общее число остатков пуриновых оснований равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Двухспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самоудвоения (*репликации*) этой молекулы. Этот сложный процесс можно упрощенно представить следующим образом.

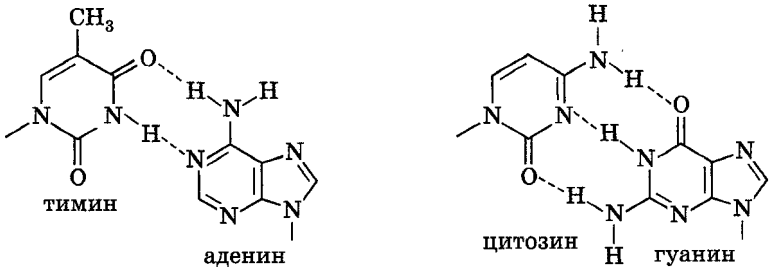


Рис. 31.6. Водородные связи между основаниями в молекуле ДНК

Перед репликацией водородные связи между цепями спирали ДНК разрываются, две цепи раскручиваются и расходятся. Каждая цепь затем служит матрицей для образования на ней комплементарной цепи (рис. 31.7).

Таким образом, в результате репликации образуются две дочерние молекулы ДНК, в каждой из них одна спираль из материнской ДНК, а другая (комплементарная) синтезирована заново. Синтез новых цепей происходит с участием фермента *ДНК-полимеразы*.

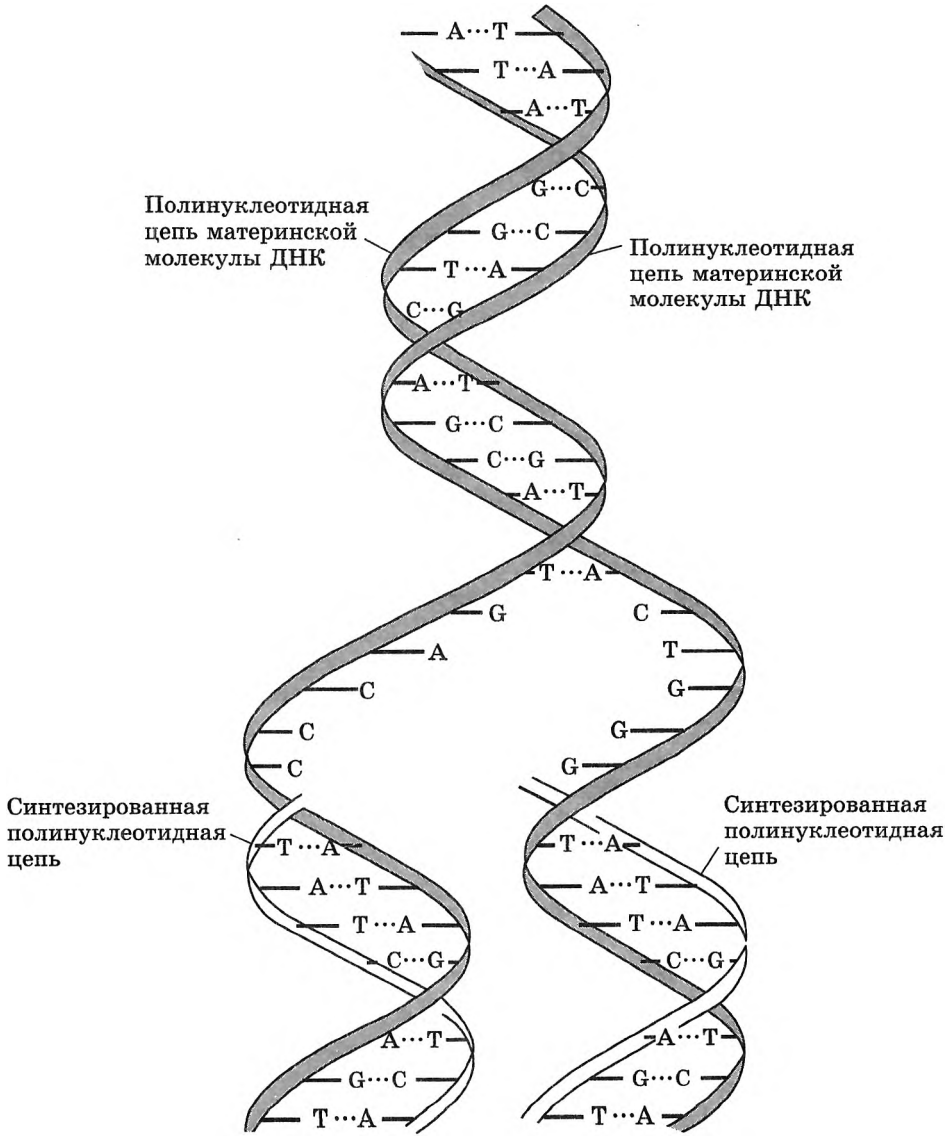


Рис. 31.7. Схема репликации ДНК

Длина полинуклеотидной цепи ДНК практически ничем не ограничена. Число пар оснований в двойной спирали может составлять от нескольких тысяч у вирусов до сотен миллионов у человека (табл. 31.1). Тысяче пар оснований соответствует длина спирали по оси, называемая контурной длиной молекулы ДНК, 3400 Å и молекулярная масса примерно 660 тыс.

Таблица 31.1

Параметры некоторых молекул ДНК

Организм	Число пар оснований	Контурная длина, см	Молекулярная масса, млн
Вирус SV40	5 100	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,4
Бактериофаг T4	110 000	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	73
Бактерия *E. coli*	4 000 000	0,14	2600
Дрозофила	165 000 000	5,6	$1{,}1 \cdot 10^{5}$
Человек	2 900 000 000	100	$1{,}9 \cdot 10^{6}$

В отличие от ДНК молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов в цепи варьируется от 75 до нескольких тысяч, молекулярная масса различных РНК может изменяться от 25 тыс. до нескольких миллионов (табл. 31.2).

Таблица 31.2

Параметры молекул РНК бактерии *E. coli*

РНК	Число оснований	Молекулярная масса, тыс.
Рибосомная		
23S	3700	1200
16S	1700	550
5S	120	36
Транспортная	75	25
Информационная	1200 (средн.)	390 (средн.)

Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры. Она может складываться и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями (рис. 31.8).

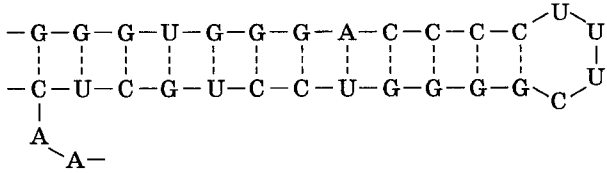


Рис. 31.8. Двухцепочечный участок молекулы РНК

Водородные связи в РНК не подчиняются таким строгим правилам, как в ДНК. Так, гуанин G может образовывать водородные связи как с урацилом U, так и с цитозином C. Поэтому двухцепочечные участки РНК некомплементарны, и нуклеотидный состав РНК может меняться в широких пределах.

§ 31.4. Биологическая роль нуклеиновых кислот

ДНК — главная молекула в живом организме. Она хранит генетическую информацию, которую передает от одного поколения другому. В молекулах ДНК записан (закодирован) состав всех белков организма. Каждой аминокислоте в составе любого белка соответствует свой участок цепи ДНК (кодон), т. е. определенная последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (*транскрипция*) и синтез белка (*трансляция*).

$$\text{ДНК} \xrightarrow{\text{транскрипция}} \text{РНК} \xrightarrow{\text{трансляция}} \text{белок}$$

Клетки содержат три типа РНК (см. табл. 31.2), которые выполняют различные функции.

1) *Информационная, или матричная, РНК* (ее обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот.

Молекула мРНК синтезируется отдельно на участке одной из двух цепей двойной спирали ДНК под действием фермента РНК-полимеразы, причем последовательность оснований в РНК комплементарна последовательности оснований ДНК:

Комплементарные основания

ДНК	мРНК
аденин	урацил
тимин	аденин
гуанин	цитозин
цитозин	гуанин

Таким образом, информация, содержащаяся в ДНК, как бы перепечатывается в мРНК, а последняя доставляет ее в рибосомы.

2) *Транспортная РНК* (тРНК) переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидными связями в определенной последовательности, которую задает мРНК.

3) *Рибосомная РНК* (рРНК) непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырех рРНК и нескольких десятков белков. Рибосомы — это биофабрики по производству белков.

Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК.

Последовательность оснований в мРНК — это генетический код, управляющий последовательностью аминокислот в белках. Он был расшифрован в 1961–1966 гг. **Генетический код универсален во всех живых организмах**, в этом состоит его замечательная особенность. В разных РНК (будь то РНК человека или вируса) одинаковые основания кодируют одни и те же аминокислоты.

При расшифровке генетического кода были поставлены и посредством тонких экспериментов решены следующие главные вопросы.

1) *Сколько оснований и какие основания кодируют каждую аминокислоту?*

Поскольку в состав РНК входит только четыре разных основания, существует 4^n групп, содержащих n оснований. При $n = 3$ число триплетов (троек оснований) равно 64, что вполне достаточно для кодирования 20 аминокислот, входящих в состав белков. Действительно, оказалось, что каждой аминокислоте соответствует своя последовательность из трех оснований, называемая *кодоном*. В таблице 31.3 приведены кодоны для всех аминокислот. *Эта простая таблица описывает одно из самых выдающихся открытий XX в. — генетический код живой природы.*

Таблица 31.3

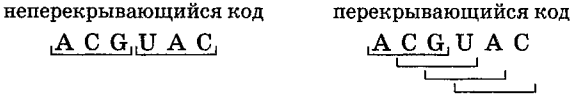
Генетический код

Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота	Кодон	Аминокислота
UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC		UCC		UAC		UGC	
UUA	Leu	UCA		UAA	—	UGA	—
UUG		UCG		UAG		UGG	Trp
CUU		CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
CUC		CCC		CAC		CGC	
CUA		CCA		CAA	Gln	CGA	
CUG		CCG		CAG		CGG	
AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGA	
AUC		ACC		AAC		AGG	
AUA		ACA		AAA	Lys	AGU	Ser
AUG	Met	ACG		AAG		AGC	
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC		GCC		GAC		GGC	
GUA		GCA		GAA	Glu	GGA	
GUG		GCG		GAG		GGG	

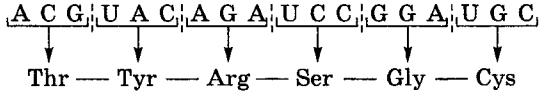
2) *Является ли кодирование аминокислот взаимно однозначным*, т. е. соответствует ли каждому кодону единственная аминокислота, а каждой аминокислоте единственный кодон?

Ответ на этот вопрос только наполовину утвердительный. Каждый кодон соответствует единственной аминокислоте, однако некоторые аминокислоты кодируются несколькими кодонами (см. табл. 31.3). Это означает, что генетический код *вырожден*. Так, лейцину, серину и аргинину соответствует по шесть кодонов, пяти аминокислотам — по четыре кодона, изолейцину — три кодона, девяти аминокислотам — по два кодона, метионину и триптофану — по одному. Таким образом, 20 аминокислотам соответствует 61 кодон. Еще три кодона являются сигналами для прекращения синтеза полипептидной цепи и называются кодонами-терминаторами.

3) *Является ли генетический код перекрывающимся или нет*? Например, последовательность из шести оснований ACGUAC может соответствовать двум аминокислотам, если код не перекрывается, и четырем, если он перекрывается.



Оказалось, что код не только не перекрывается, но и не содержит «запятых» — оснований, отделяющих один кодон от другого. Таким образом, последовательность оснований с определенного места разбивается на идущие подряд неперекрывающиеся триплеты, каждому из которых соответствует одна из 20 аминокислот, например:

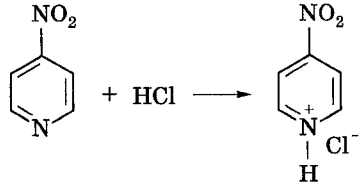


В перспективе с помощью генетического кода можно будет управлять биохимическими процессами в живых организмах, поскольку уже разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

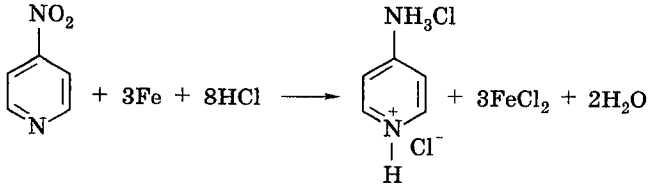
Задачи с решениями

Задача 179. Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 4-нитропиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

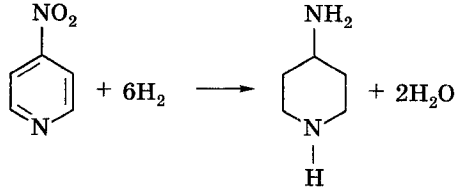
Решение. 1. 4-Нитропиридин проявляет основные свойства за счет пиридинового атома азота.



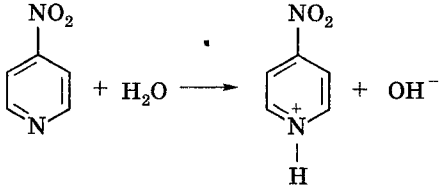
2. Нитрогруппа может быть восстановлена железом в кислой среде, при этом аминогруппа и азот в пиридиновом кольце реагируют с соляной кислотой.



3. При взаимодействии 4-нитропиридина с водородом происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы и гидрирование пиридинового кольца.



Обнаружить 4-нитропиридин в водно-спиртовом растворе можно с помощью лакмуса, поскольку раствор имеет слабощелочную среду.



Задача 180. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 1,2 л углекислого газа, 0,8 л паров воды и 0,4 л азота (объемы измерялись при одинаковых условиях). Установите возможную структуру этого соединения.

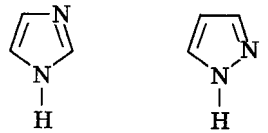
Решение. Общая формула азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, — $C_xH_yN_z$. Запишем уравнение горения:

$$C_xH_yN_z + (x + \frac{y}{4})O_2 \longrightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + \frac{z}{2}N_2$$

По закону Авогадро отношение объемов продуктов реакции равно отношению стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$x : y/2 : z/2 = 1{,}2 : 0{,}8 : 0{,}4 = 3 : 2 : 1$$

Минимальные значения коэффициентов x, y, z, удовлетворяющие этому соотношению: $x = 3$, $y = 4$, $z = 2$. Молекулярная формула этого гетероцикла $C_3H_4N_2$. Его можно рассматривать как производное пиррола (C_4H_5N), в котором группа CH в кольце замещена на атом азота, например имидазол или пиразол.

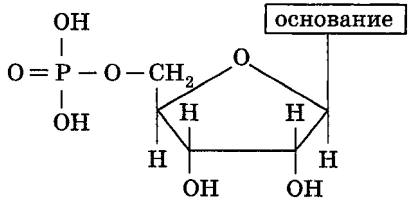


имидазол пиразол

Ответ. $C_3H_4N_2$ — имидазол или пиразол.

Задача 181. При обработке продуктов гидролиза 3,63 г рибонуклеотида, содержащего 19,28% азота по массе, избытком известковой воды выпало 1,55 г осадка. Установите структурную формулу рибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

Решение. Общая формула рибонуклеотида



Полный гидролиз этого вещества описывается уравнением:

$$\overset{0,01}{\text{рибонуклеотид}} + 2H_2O = \overset{0,01}{H_3PO_4} + C_5H_{10}O_5 + \text{азотистое основание}$$

Образующаяся фосфорная кислота реагирует с известковой водой:

$$3Ca(OH)_2 + 2\overset{0,01}{H_3PO_4} = \overset{0,005}{Ca_3(PO_4)_2}\downarrow + 6H_2O$$

$\nu(Ca_3(PO_4)_2) = m/M = 1{,}55/310 = 0{,}005$ моль

$\nu(H_3PO_4) = 2 \cdot \nu(Ca_3(PO_4)_2) = 0{,}01$ моль

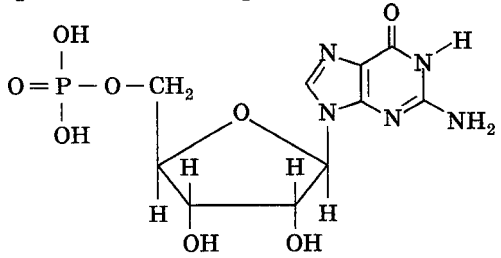
ν(рибонуклеотида) $= \nu(H_3PO_4) = 0{,}01$ моль

M(рибонуклеотида) $= m/\nu = 3{,}63/0{,}01 = 363$ г/моль

В 1 моль рибонуклеотида содержится азота:

$$m(N) = 363 \cdot 0{,}1928 = 70 \text{ г, или } 5 \text{ моль}$$

Это означает, что в состав азотистого основания входят 5 атомов азота. Таких оснований в составе нуклеотидов может быть два: аденин и гуанин. Молярной массе нуклеотида 363 г/моль соответствует гуанин. Таким образом, искомый рибонуклеотид — гуанозинфосфат:



Ответ. Гуанозинфосфат.

Задачи для самостоятельного решения

1316. Что общего в химических свойствах аммиака и пиридина?

1317. Напишите структурные формулы пиррола, фурана, пиридина, пиперидина, имидазола, пурина, аденина, гуанина, цитозина, урацила, тимина.

1318. Напишите структурные формулы гомологов пиридина состава C_7H_9N и назовите их.

1319. Напишите формулы всех веществ, содержащих только пиримидиновое кольцо, один метильный и один фенильный радикалы.

1320. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и три метильных радикала.

1321. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пуриновую систему гетероциклов и бутильный радикал.

1322. Напишите формулу любого этилпиридина и приведите формулу его изомера, относящегося к вторичным аминам.

1323. Почему продукт восстановления пиррола — пирролидин — имеет свойства достаточно сильного основания?

1324. Напишите формулу фрагмента молекулы РНК, содержащего следующую последовательность нуклеотидов: A–U–G.

1325. Приведите схему, иллюстрирующую образование водородных связей между аденином и тимином.

1326. Перечислите основные отличия РНК от ДНК.

1327. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

1328. Напишите структурные формулы: а) 2-пропилгексагидропиридина; б) 2-метил-4,5-ди(гидроксиметил)-3-гидроксипиридина.

1329. В чем сходство и в чем различие химических свойств: а) пиридина и бензола, б) пиридина и пиррола. Ответ мотивируйте на основе электронных представлений.

1330. Напишите формулу рибонуклеотида, в состав которого входит урацил.

1331. Напишите формулу дезоксирибонуклеотида, в состав которого входит тимин.

1332. Напишите структурные формулы трех ароматических соединений, имеющих молекулярную формулу $C_6H_5NO_2$.

1333. Вещество А — бесцветная жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой, содержится в каменноугольной смоле. Вещество А обладает слабоосновными свойствами. При гидрировании А получено вещество В — основание, которое с соляной кислотой образует соль С. Определите вещества А, В, С. Напишите уравнения реакций.

1334. Как изменится масса трубки с раскаленным оксидом меди(II) после пропускания через нее водорода, полученного при вза-

имодействии металлического калия с 15 г смеси глицерина, фенола и пиррола с мольным соотношением веществ 1 : 2 : 3 соответственно?

1335. Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 3-гидроксипиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

1336. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не имеющего заместителей в кольце, образовалось 0,75 моль углекислого газа, 0,375 моль воды и 0,075 моль азота. Установите структурную формулу исходного соединения.

1337. Образец гомолога пиррола массой 0,950 г поместили в стальной сосуд объемом 4,20 л, затем туда ввели 2,24 л кислорода (н. у.). После полного сгорания вещества давление в сосуде составило 145,3 кПа при температуре 303 °С. Установите возможные структурные формулы анализируемого вещества (напишите формулы четырех изомеров).

1338. При кипячении образца природного биологически активного соединения A с избытком водного раствора щелочи выделяется газ с плотностью 0,76 г/л (н. у.) и образуется раствор, содержащий соль X. Упаривание пробы раствора досуха и прокаливание полученного твердого остатка приводит к образованию летучей жидкости B, содержащей 75,94% углерода, 6,34% водорода и 17,72% элемента Y (по массе). Из раствора соли X после подкисления до почти нейтральной реакции методами ионообменной хроматографии или ионофореза можно выделить кислоту Z, содержащую 58,54% углерода и 4,06% водорода (по массе).

1) Определите элемент Y и напишите молекулярные формулы соединений B и Z.

2) Предложите структурные формулы соединений A, B и Z.

3) Напишите уравнения проведенных реакций.

4) Приведите тривиальные названия соединений A, B и Z.

5) В каких биологических процессах участвует соединение A?

1339. При обработке продуктов гидролиза 4,83 г дезоксирибонуклеотида, содержащего 8,70% азота по массе, избытком известковой воды выпало 2,325 г осадка. Установите структурную формулу дезоксирибонуклеотида и напишите уравнения реакций.

1340. Молекула ДНК мушки дрозофилы имеет контурную длину 2,0 см. Оцените число пар оснований в этой молекуле и ее молекулярную массу.

1341. Одна из цепей ДНК содержит 30 мол.% аденина и 24 мол.% гуанина. Определите мольное содержание оснований в комплементарной цепи.

1342. Напишите структурную формулу пептида, соответствующего следующей последовательности оснований в ДНК: CGGACACTTATT.

Глава 32

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)

Полимеры — соединения с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся фрагментов. В предыдущих трех главах мы рассмотрели строение и свойства природных полимеров — полисахаридов, белков (полипептидов) и нуклеиновых кислот (полинуклеотидов). Данная глава посвящена синтетическим полимерам, которые играют огромную роль в жизни современного человека.

§ 32.1. Общая характеристика полимеров

Общую формулу полимеров можно записать в виде $-(-X-)_n-$, где –X– — **элементарное звено**, n — **степень полимеризации**. Для разных полимеров степень полимеризации может изменяться в широком диапазоне, от сотен до десятков тысяч. В отличие от низкомолекулярных веществ в полимере могут присутствовать молекулы с разной степенью полимеризации n и разной молекулярной массой. Поэтому для характеристики полимера используют понятия *средней* степени полимеризации и *средней* молекулярной массы.

В зависимости от строения углеродной цепи различают *линейные* (неразветвленные), *разветвленные* и *сетчатые* (сшитые) полимеры. Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные волокна и пленки, они эластичны и могут плавиться и растворяться в различных растворителях. Пример линейного полимера — полиэтилен, разветвленного — натуральный каучук. В сетчатых полимерах углеродные цепи «сшиты» между собой, образуя единую пространственную сетку; вещество представляет собой одну гигантскую молекулу. Примером могут служить отвержденные фенолоформальдегидные смолы. Такие вещества неэластичны и нерастворимы.

Полимеры могут иметь *регулярное* и *нерегулярное* строение. Если все элементарные звенья в молекуле характеризуются одинаковым пространственным расположением атомов (например, в натураль-

ном каучуке), говорят о регулярном строении, в противном случае — о нерегулярном. Полимеры с регулярным строением имеют особо ценные физико-химические и механические свойства.

Полимеры получают с помощью реакций двух основных типов — *полимеризации* и *поликонденсации*.

Полимеризация (полиприсоединение) протекает по общему уравнению.

$$n\mathrm{X} \rightarrow \text{-(-X-)}_n\text{-}.$$

Молекулу X называют *мономером*. Реакции полимеризации идут в результате присоединения по кратным связям или за счет раскрытия циклов. В зависимости от заряда частицы, которая инициирует процесс присоединения, различают *катионную*, *анионную* и *радикальную* полимеризацию.

Основные стадии процесса полимеризации можно рассмотреть на примере радикального механизма.

Первая стадия — *начало цепи*. На этой стадии образуется свободный радикал, который присоединяется к молекуле мономера.

$$\mathrm{R^{\cdot} + CH_2{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R - CH_2 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{}^{\cdot}}$$

В результате образуется также свободный радикал, который способен последовательно присоединять другие молекулы мономера, благодаря чему происходит *рост цепи*.

$$\mathrm{R-(CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-)_n^{\cdot} + CH_2{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R-(CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-)_{n+1}^{\cdot}}$$

Последняя стадия — *обрыв цепи*, который может произойти при присоединении к концу цепи свободного радикала $\mathrm{R^{\cdot}}$ или в результате рекомбинации двух растущих цепей.

Реакцию полимеризации, в которой полимерная цепь образуется из нескольких мономеров, называют **сополимеризацией** (т. е. совместной полимеризацией). Сополимер может иметь регулярное строение, при котором элементарные звенья строго чередуются:

$$\text{-(-X-Y-)}_n\text{-}$$

или нерегулярное строение с беспорядочно чередующимися звеньями.

$$\text{-X-Y-X-Y-Y-X-X-X-Y-X-X-Y-Y-Y-X-Y-}$$

Например, сополимеризацией бутадиена и стирола получают бутадиен-стирольный каучук.

В реакциях **поликонденсации** участвуют мономеры, имеющие две или более функциональные группы, которые могут реагировать друг с другом с выделением простой молекулы (обычно воды). При поликонденсации n молекул мономера образуется $(n - 1)$ молекул воды. Примеры реакций поликонденсации с участием двух веществ приведены в § 32.3 и в решении задачи 182.

§ 32.2. Пластмассы

Пластмассы — общее название полимерных материалов, способных изменять свою форму при нагревании и сохранять новую форму после охлаждения. Благодаря этому свойству пластмассы легко поддаются механической обработке и используются для производства изделий заданной формы.

Пластмассы бывают *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные пластмассы могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении. К ним относят полимеры с линейными цепями. Способность таких полимеров размягчаться при нагревании обусловлена отсутствием прочных связей между углеродными цепями.

Термореактивные пластмассы при нагревании также изменяют свою форму, но при этом теряют пластичность, становятся твердыми и последующей обработке уже не поддаются. Это связано с тем, что при нагревании полимерные цепи прочно связываются друг с другом.

Полиэтилен $-(CH_2-CH_2)-_n$ — один из простейших полимеров. Его молекулярная масса зависит от способа получения и может составлять от 20 тыс. до 3 млн. Полиэтилен с низкой молекулярной массой и разветвленной структурой получают радикальной полимеризацией этилена при высоком давлении (120–150 МПа) в присутствии кислорода или органических пероксидов. Если процесс полимеризации проходит при низком давлении в присутствии металлоорганических катализаторов, получают полиэтилен с высокой молекулярной массой и строго линейной структурой. Механизм этой реакции — ионный.

Полиэтилен — прозрачный термопластичный материал, обладающий высокой химической стойкостью, плохо проводящий тепло и электричество. Его применяют для изготовления прозрачных пленок и бытовых предметов.

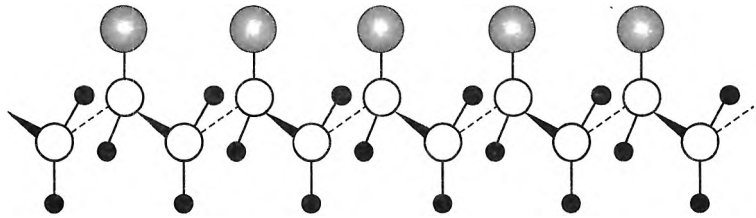
Полимеризацию монозамещенных производных этилена можно описать общим уравнением реакции:

$$n CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

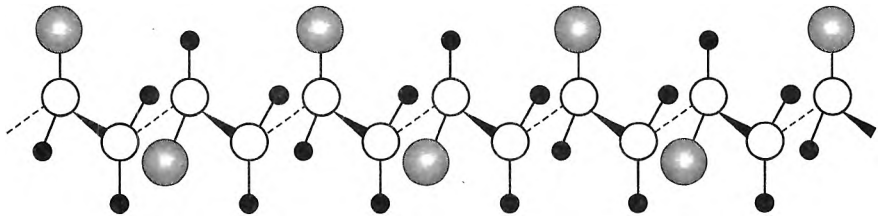
где X — заместитель. В результате полимеризации в главной цепи появляются асимметрические атомы углерода, которые различаются положением связанной с ними группы X относительно главной цепи. Различают *изотактические*, *синдиотактические* и *атактические* полимеры (рис. 32.1). В изотактических полимерах заместители находятся строго по одну сторону от главной цепи, в синдиотактических полимерах — поочередно по разные стороны, в атактических — хаотично по ту и другую сторону.

В первых двух случаях говорят, что полимер имеет стереорегулярное строение. Изотактические полимеры отличаются особенно ценными физико-механическими свойствами.

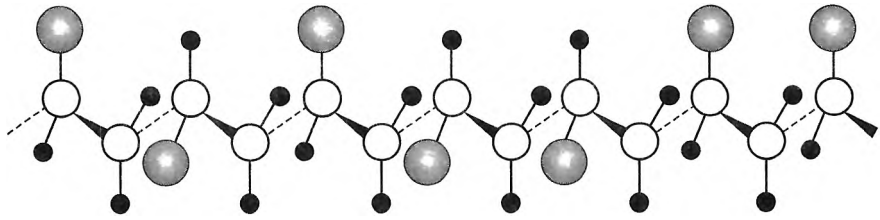
Полипропилен $-(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$ получают полимеризацией пропилена под давлением в присутствии металлоорганических катализаторов. При этом образуется стереорегулярный полимер. Полипропилен по свойствам похож на полиэтилен, однако отличается от него более высокой *температурой размягчения* (160–170 °С против 100–130 °С у полиэтилена). Полипропилен используют для изготовления электроизоляционных материалов, труб, деталей машин, химической аппаратуры, канатов.



Изотактический полимер



Синдиотактический полимер



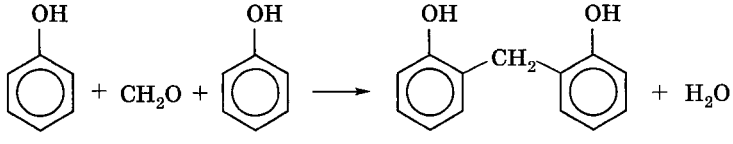
Атактический полимер

Рис. 32.1. Конфигурации полимеров на основе монозамещенных производных этилена. Большие кружки обозначают заместители, средние — атомы углерода

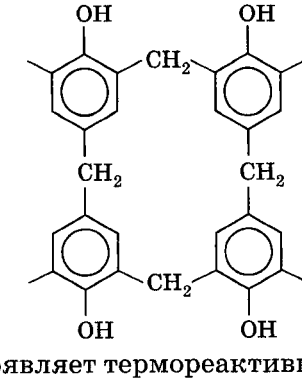
Полистирол $-(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n-$ — термопластичный полимер, имеющий линейную структуру и молекулярную массу от 50 до 300 тыс. По некоторым свойствам он похож на полиэтилен. Температура размягчения атактического полистирола 85 °С, изотактического полимера 230 °С. Полистирол используют для изготовления деталей радиоаппаратуры, облицовочных плит, посуды, игрушек и других изделий. Широко применяются сополимеры стирола с акрилонитрилом и другими мономерами. Эти сополимеры имеют более ценные механические свойства, чем полистирол.

Поливинилхлорид $-(-CH_2-CHCl-)_n-$ — термопластичный полимер с молекулярной массой от 300 до 400 тыс. Он отличается хорошей прочностью и высокой химической стойкостью, поэтому из него изготавливают детали химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах. Поливинилхлорид — основной электроизоляционный материал и самый крупнотоннажный полимер.

Фенолоформальдегидная смола — термореактивный полимер, который получают по реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислот. Начало процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



Образующаяся частица может через молекулу формальдегида присоединять другие молекулы фенола. Если процесс присоединения происходит только в *орто*-положениях к ОН-группе, образуется линейный полимер. При нагревании этого полимера возможно соединение различных линейных цепей через *пара*-положение с образованием пространственных структур типа:



Данный материал проявляет термореактивные свойства.

Фенолоформальдегидные смолы используют как основу различных композиционных материалов, в состав которых входят также

наполнители, отвердители и другие компоненты. Изделия из таких материалов отличаются прочностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

§ 32.3. Волокна

Важная область применения полимеров — производство текстильного волокна (тканей). Классификация волокон приведена на рисунке 32.2.

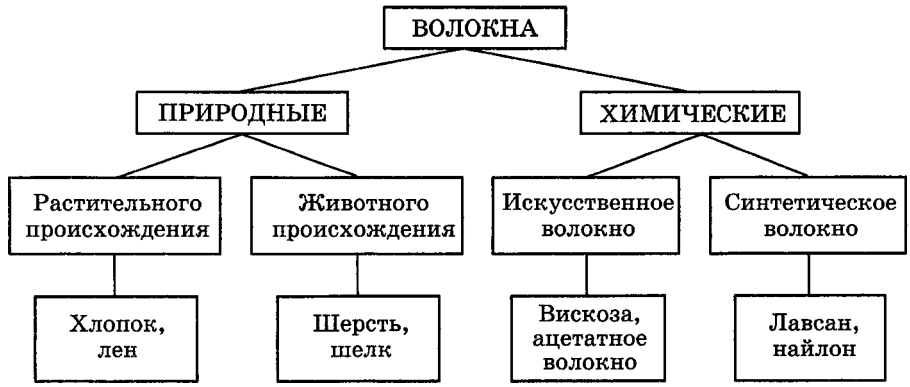
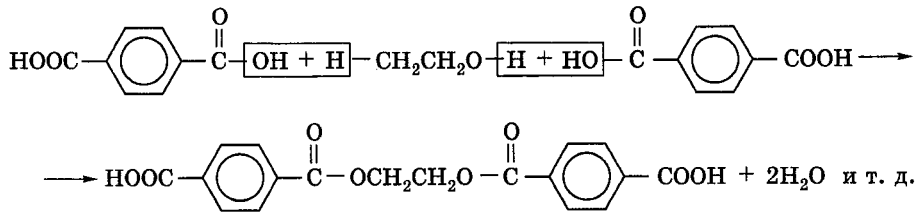


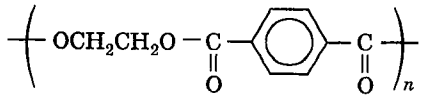
Рис. 32.2. Классификация волокон

Волокна, для производства которых используют химические методы, составляют группу *химических* волокон. Их подразделяют на *искусственные* и *синтетические*. Искусственное волокно получают химической модификацией природных материалов (хлопка, шерсти), тогда как в производстве синтетических волокон используют только синтетические полимерные материалы. Мы рассмотрим два самых важных синтетических волокна — *лавсан* и *найлон*.

Лавсан получают поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты.

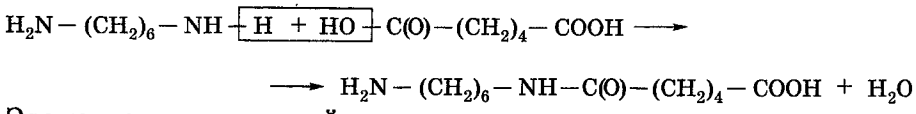


Образующийся линейный полимер представляет собой *полиэфир*, элементарное звено которого выглядит следующим образом:

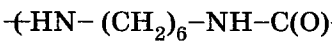


Волокно, изготовленное из лавсана (другие названия этого полиэфира — терилен, дакрон), обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

Найлон — полиамидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина $H_2N(CH_2)_6NH_2$ и адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$:



Элементарное звено найлона имеет вид:

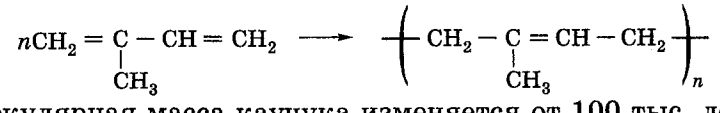


Найлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Их недостатки — высокая электризуемость и неустойчивость при нагревании, поэтому одежду из найлона нельзя гладить горячим утюгом.

§ 32.4. Каучуки

Каучуки — продукты полимеризации диенов и их производных.

Натуральный каучук получают из латекса — сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород, а при нагревании без доступа воздуха распадается с образованием изопрена (2-метилбутадиена). Это означает, что каучук — непредельный полимер полиизопрен. При более детальном изучении строения натурального каучука выяснилось, что каучук — линейный полимер, продукт 1,4-полиприсоединения изопрена:



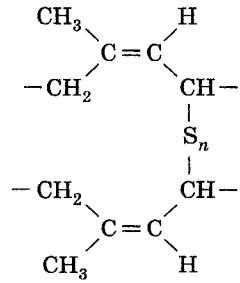
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в *цис-* и *транс*-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют *цис*-конфигурацию:



Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение, которое обусловливает его ценные свойства.

Самое важное физическое свойство каучука — эластичность, т. е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Основной недостаток каучука — чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность.

Эти недостатки можно преодолеть, если нагреть каучук вместе с серой. Этот процесс называется *вулканизацией* каучука и приводит к сшиванию полиизопреновых цепей в результате образования между ними полисульфидных мостиков.



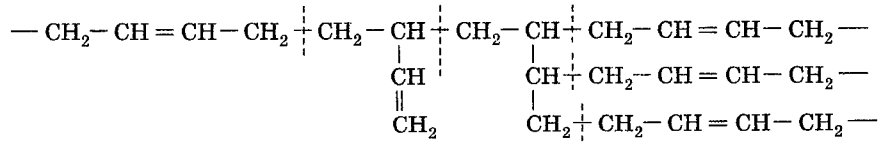
Полученный продукт называют **резиной.** Он имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластичен, чем натуральный каучук, однако обладает значительно большей прочностью.

Синтетические каучуки. Промышленный спрос на каучук значительно превосходит возможности его природных источников, поэтому химикам пришлось решать проблему синтеза каучука, не уступающего по свойствам натуральному продукту.

Первый промышленный синтетический каучук был получен в России в 1931 г. Профессор С. В. Лебедев открыл экономичный способ производства бутадиена из этилового спирта (см. § 21.2) и осуществил полимеризацию бутадиена по радикальному механизму в присутствии металлического натрия.

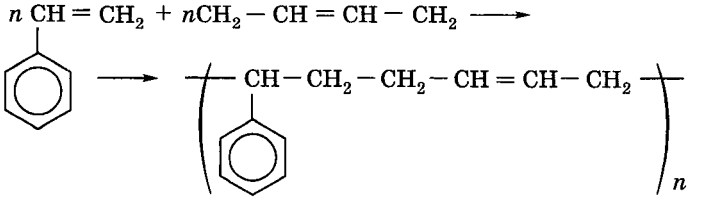
$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-})_n.$$

Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение. В его цепи *цис-* и *транс*-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой.



В 50-х гг. XX в. была разработана технология производства синтетического бутадиенового каучука с линейной стереорегулярной структурой (такой каучук называют *дивиниловым*). Для этого используют металлоорганические катализаторы — алкилпроизводные алюминия с добавками солей титана, циркония и других веществ. Аналогичным образом получают синтетический изопреновый каучук со стереорегулярной структурой.

Некоторые синтетические каучуки получают путем сополимеризации. Например, *бутадиен-стирольный* каучук синтезируют по реакции:



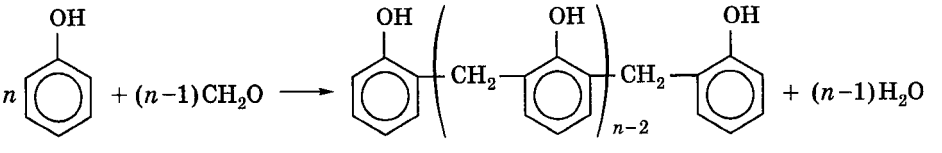
Преимущество метода сополимеризации состоит в том, что, варьируя соотношение исходных компонентов, можно управлять свойствами каучука.

В настоящее время производство синтетических каучуков в несколько раз превосходит производство натурального каучука. Из синтетических каучуков изготавливают более 50 тыс. различных изделий. Основные области их применения — производство шин, обуви, электроизоляции.

Задачи с решениями

Задача 182. Фенол массой 28,2 г нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно и фенол полностью вступает в реакцию.

Решение. Уравнение линейной поликонденсации фенола и формальдегида можно записать следующим образом:



Согласно этому уравнению, из соотношения количеств воды и фенола $(n-1)/n$ можно найти n.

$$\nu(C_6H_5OH) = 28{,}2/94 = 0{,}300 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) = 5{,}116/18 = 0{,}2842 \text{ моль}$$

$$\nu(H_2O) / \nu(C_6H_5OH) = 0{,}2842 / 0{,}300 = (n - 1) / n$$

Откуда $n = 19$. Молярная масса продукта конденсации:

$$M = M(C_6H_4OH) + 17 \cdot M(CH_2C_6H_3OH) + M(CH_2C_6H_4OH) = \\ = 93 + 17 \cdot 106 + 107 = 2002 \text{ г/моль}$$

Ответ. 2002 г/моль.

Задачи для самостоятельного решения

1343. Определите среднюю степень полимеризации в образце природного каучука, средняя молярная масса которого составляет 200 000 г/моль. Напишите структурную формулу мономерного звена.

1344. Приведите пример полимера, получаемого по реакции сополимеризации.

1345. Составьте уравнение реакции полимеризации углеводорода C_4H_8 с разветвленным углеродным скелетом.

1346. Исходя из неорганических веществ получите полимер с четырьмя атомами углерода в элементарном звене.

1347. Напишите уравнение реакции полимеризации стирола.

1348. Предложите способ получения из ацетальдегида двух полимеров с разным числом атомов углерода в элементарном звене.

1349. Углеводород А тяжелее воздуха, при дегидрировании образует соединение В, которое легче воздуха. Соединение В при определенных условиях превращается в соединение С, имеющее тот же качественный и количественный состав, что и В, но отличающееся тем, что не вступает в реакцию с хлороводородом. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1350. Углеводород А, плотность которого по воздуху меньше 1, присоединяет в присутствии хлорида ртути(II) хлороводород и превращается при этом в вещество В, которое при определенных условиях образует вещество С, имеющее тот же качественный и количественный состав, на гораздо большую молекулярную массу. Напишите формулы веществ А, В, С и уравнения реакций.

1351. К 1,12 л бесцветного газа (н. у.), полученного из карбида кальция, присоединили хлороводород, образовавшийся при действии концентрированной серной кислоты на 2,925 г поваренной соли. Продукт присоединения хлороводорода полимеризовался с образованием 2,2 г полимера. Какой полимер был получен? Каков выход превращения мономера в полимер (в % от теоретического)?

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава 1

1. $6{,}7 \cdot 10^{24}$.
2. $4{,}65 \cdot 10^{-23}$ г.
3. $3{,}6 \cdot 10^{23}$.
4. а) $6{,}02 \cdot 10^{25}$; б) $2{,}42 \cdot 10^{23}$; в) $1{,}94 \cdot 10^{23}$.
5. 8,52 г Cl.
7. $V_m(H_2O) = 18$ мл/моль, $V_m(C_5H_{12}) = 115$ мл/моль.
8. $3MgO \cdot 2H_2O \cdot 2SiO_2$.
9. NH_3.
10. $[Ag(NH_3)_2]NO_3$.
11. а) нет; б) да; в) да.
12. В 2,8 раза.
13. $N(CO_2) / N(CO) = 9 : 11$.
14. H_2S, H_2O_2.
15. Алюминий.
16. P_4O_6.
17. H_2WO_4.
18. NH_4HCO_3.
19. а) Na_2CO_3; б) CH_2O, CH_3COOH, $C_6H_{12}O_6$.
20. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
21. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.
22. CH_3D.
23. $6{,}32 \cdot 10^{23}$.
24. Барий.
25. $MgCO_3$.
26. 50%.
27. 44,44% Cu, 55,56% CuO.
28. 3,0% H_2.
29. 7,8% H_2O.
30. 25,3 г AgCl.
31. 2,69 л CO_2.
32. 82,9%.

33. 5,38%.
34. 4,94 л H_2.
35. Не хватит.
36. $NaBr \cdot 2H_2O$.
37. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
38. CT_4.
39. 38,8% пропанола, 61,2% хлорпропанола.
40. 33,3% CO, 66,7% CO_2.
41. $3{,}612 \cdot 10^{24}$.
42. 34,0% CH_4, 66,0% CH_3NH_2.
43. 27,4% O.
44. 8,36% $NaNO_2$.
45. 0,22% S.
46. 32,2 моль H_2O.
47. 3,03 л CO_2.
48. Медь.
49. $Fe_2(SO_4)_3$.
50. ZrI_4.
51. Хром.
52. 2,88 г H_2O.
53. 50,6% C_2H_5OH, 49,4% CH_3COOH.
54. $N(O) / N(P) = 104{,}1$.
55. 53,5 л смеси CO_2 и H_2O.

Глава 2

57. B — 1, S — 2, As — 3, Cr — 6.
60. В атоме лития.
63. ^{16}O: 8p + 8n; ^{17}O: 8p + 9n; ^{3}He: 2p + 1n; ^{4}He: 2p + 2n.
64. Через 690 сут.
65. 29,7 лет.
66. а) 24e, 23p; в) 18e, 18p.
67. F — $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s^1$; Mg — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^1$.
68. Литий, углерод.
69. O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}.
72. 4-й период; VII группа; +7.
73. 77,5% ^{35}Cl, 22,5% ^{37}Cl.
74. ^{12}C.
75. ^{234}U.
77. а) да; б) нет; в) да.
78. 20,2.
79. NH_3.
80. 1) $4\,^1H \rightarrow {}^4He + 2\beta^+ + 2\nu + \gamma$.
2) 0,02525 а. е. м.
3) $5{,}640 \cdot 10^{11}$ Дж.
4) В $3{,}94 \cdot 10^6$ раз.
81. 1) $r = r_1 \cdot n^2$; 2) $n = 1375$.

Глава 3

100. а) 10e,11p; б) 58e,58p.
102. N — IV, P — V.
103. KCl, CaS.
106. Равносторонний треугольник с атомом бора в центре. sp^2-Гибридизация.
111. $E = hc/\lambda = 3{,}42 \cdot 10^{-19}$ Дж. В пересчете на 1 моль эта энергия составляет $E \cdot N_A$ = 206 кДж/моль = 49,3 ккал/моль. Связь с энергией 100 ккал/моль данным светом разорвать нельзя.
112. Средний порядок связи 4/3.

Глава 4

115. N_2.
116. а) Не изменится; б) уменьшится.
117. 20 °C.
118. 8,02 л N_2.
119. 29.
120. 2 л.
121. а) 3,5 л; б) 6,72 л; в) 12,32 л.
122. C_5H_6.
123. $\nu(CO) / \nu(CO_2) = 1 : 3$.
124. 29,8 г/моль.
125. $D_{H_2} = 14{,}4$.
126. M(газа) = 40 г/моль: Ar или C_3H_4.
127. 2,02 л HF.
128. а) 2; б) 1,6; в) 0,82.
129. а) Ar, Kr; б) He, Ne.
130. NH_3.
131. а) Ar, Kr; б) He, CH_4.
132. 1,7 г.
133. 75% O_2, 25% O_3.
134. 75% CO, 25% CO_2.
135. Массовая доля CO равна 65,6%, объемная доля CO равна его мольной доле и составляет 75%.
136. $D_{возд} = 0{,}552$.
137. 2325 л O_2.
138. Объемные доли: 40% NO, 60% NO_2. Массовые доли: 30,3% NO, 69,7% NO_2.
139. 11,4 л HI.
140. 2,2 г CO_2, 6,4 г SO_2.
141. 20% O_2.
142. $D_{возд} = 1{,}58$.
143. CO.
144. $0 < \varphi(CH_4) < 0{,}167$.
145. Объем 31,7 Å^3, радиус 1,96 Å.
146. $6{,}06 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

147. а) 3,34 нм; б) 0,310 нм; в) 0,260 нм.
148. Объем 21,59 Å^3, радиус 1,727 Å.
149. В 3 раза.
150. В 1,14 раза.
151. 66,7% CO_2, 33,3% C_3H_8 (по объему).
152. 20% CH_4, 20% C_2H_4, 60% CH_3NH_2.
153. 5,55% CH_3OH; степень превращения CO 25%.
154. 20% C_2H_5OH; степень превращения C_2H_4 41,7%.
155. $D_{возд} = 0{,}184$.
156. 80% CO.
157. 83,3%.
158. 40,3% C_4H_{10}, 18,1% C_2H_2, 41,6% C_2H_6.
159. Уменьшилось на 15%.
160. 20% C_4H_{10}, 20% C_4H_8, 60% H_2.
161. 53,3% C_2H_6, 46,7% NH_3.
162. $D_{H_2} = 7{,}93$.
163. 25% CH_4, 50% C_2H_4, 25% C_3H_8.
164. 37,8% $(NH_4)_2CO_3$, 62,2% NH_4HCO_3.
165. Каждого вещества по 25%.
166. 1) $M = 78{,}2$ г/моль; NO_2, N_2O_4. 2) $M = 72{,}9$ г/моль; SO_3, SO_2, O_2.

Глава 5

168. −143,1 кДж/моль.
171. Скорость первой реакции больше.
172. 0,051 моль/(л · мин).
173. Увеличится в 27 раз.
174. В 9,88 раз.
179. $K_{равн} = 2$.
180. −53 кДж/моль.
181. За 3,8 мин.
182. 54,3 кДж/моль.
183. В первом случае.
185. $K_{равн} = 2$. $[N_2] = 0{,}21$ моль/л, $[H_2] = 2{,}6$ моль/л.
186. $K_{дисс} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$.
187. $K_{равн} = 4$.
188. $Q = 157{,}8$ ккал.
189. Ацетилено-кислородное пламя выделяет в 1,5 раза больше теплоты.
190. 182,4 г.
191. 22,3% C_2H_5OH, 77,7% O_2.
193. 332,8 кДж при обжиге FeS_2 и 170,2 кДж при восстановлении Fe_2O_3.
194. В стехиометрическом отношении 2:1.
196. $[CO] = 0{,}02$ моль/л, $[H_2O] = 0{,}32$ моль/л, $[CO_2] = [H_2] = 0{,}08$ моль/л.
197. $K_{равн} = 2{,}08 \cdot 10^{-4}$.
198. а) Увеличится; б) увеличится; в) уменьшится.
199. 0,8 моль $CH_3COOC_2H_5$.
200. Выход — 52,0%. Давление уменьшится на 17,7%.

Глава 6

201. 0,78 моль/л KOH.
202. 79,7 г KCl.
203. 13,75% глюкозы.
204. 1,832 г/мл.
205. 5,71 моль/л HNO_3.
206. 26,5% NaCl.
207. 228 г $AgNO_3$.
208. 16,9% HCl.
209. 73,1% H_2SO_4.
210. 331,5 л H_2CO.
211. 3,66 М NaCl.
212. 90,4% C_2H_5OH, 9,6% H_2O.
213. 14,6 г $Ba(NO_3)_2$.
214. 33,9 г K_2SO_4.
215. 77,1% HNO_3.
216. $C(HNO_3) = 17,7$ моль/л.
217. 40,6% HCl.
218. 14% HCl; 4,1 моль/л HCl.
219. 161,4 мл.
220. 0,163% HCl.
221. 2 : 1.
222. 46 г $MnBr_2$.
223. 10,7% NH_3.
224. От 9,29% до 17,7% Na_2CO_3.
225. 8,68 мл.
226. 4,79 моль/л NH_3.
227. Уменьшится на 73,2 г.
228. 3,37% $CuSO_4$.
229. 12,5 кг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 27,5 кг H_2O.
231. 30,5 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.
232. 36,3% $FeSO_4$.
233. 16,4 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.
234. 155 г.
235. $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$.
236. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.
237. $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$.
238. 21,2 г KNO_3.
239. Осадок не выпадает.
240. 29,6 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.
241. 23,9 г $(NH_4)_2SO_4$, 94,6 г KNO_3, 22,5 г K_2SO_4.
242. а) SO_2; б) — г) $(NH_4)_2CO_3$.
243. $AgNO_3$.
247. а) — д).
250. а) Нет; б) нет; в) да.

251. а) Нет; б) да.
255. Лакмус.
262. $FeSO_4$.
263. $(NH_4)_2CO_3$.
264. $[OH^-] = 10^{-10}$ моль/л.
265. Уменьшится.
266. 1,6% Na_2CO_3, 9,1% NaCl.
267. 361,4 г H_2O.
268. 332,7 г H_2O.
269. 3,2% Na_2CO_3.
270. 0,422 моль Li.
271. 20% NaOH.
278. а) Нет; б) да.
281. Соляная кислота.
284. $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$.
285. 0,0171 М $PbCl_2$.
286. $K_a(HF) = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$.
287. 9,8% H_2SO_4, 18,9% HNO_3.
288. 8% $(NH_4)_2SO_4$, 0,45% NH_3.
289. 6,32% $KMnO_4$, 3,21% $MnSO_4$, 1,85% K_2SO_4, 2,08% H_2SO_4.
290. 2,95% $FeCl_2$, 2,72% $ZnCl_2$, 11,46% HCl.
291. 154,6 мл H_2O.
292. 11,75% C_6H_5OH, 18,2% CH_3COOH.
293. 19,8% $NaHSO_3$, 8,0% Na_2SO_3; 43,4 г $BaSO_3$.
294. 27,5 г $NaHCO_3$.
295. 15,4% Na_2SO_4, 6,5% H_2SO_4.
296. 13,3 г Na_2CO_3, 46,2 г $NaHCO_3$, 130,2 г H_2O.
297. 20 г.
298. $C(Na_2S) = 0{,}2$ М, $C(NaHS) = 0{,}4$ М; 4,8 г Br_2.
299. 2,81% $Cr_2(SO_4)_3$.
300. 123,1 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.
301. 24,6 л.
302. 1 моль/л HCl, 0,5 моль/л $AlCl_3$.
307. Данное утверждение справедливо, если $ПР(AB_3) > 4{,}1 \cdot 10^{-7}$.
308. HCOOH.

Глава 8

334. 198,8 г Cl_2.
344. X — Na_2SO_4.
345. X — NO.
346. X — $CuCl_2$ или $FeCl_2$.
347. X — I_2.
348. X — N_2.
349. X — $CrCl_3$.
350. X — O_2.

351. X — O_2.
352. X — H_2O.
353. X — $CuSO_4$.
354. X — P_2O_5.
356. 12,3 л Cl_2.
373. 8,67 г $CuSO_4$.
374. 128,1 г.
375. 2,99 л NO.
376. 6,60 г KI.
377. 0,224 л NO.
378. 2% NH_4NO_3.
379. 43,5 г MnO_2.
380. 2,4% NaOH.
386. 8,29 л Cl_2; 108,5 мл соляной кислоты.
387. Изопропилбензол.
388. 149,3 г.
390. $AlCl_3$.
391. 14,6 г; 16,3% $AgNO_3$.
392. $\omega(H_2SO_4) = 5{,}16\%$; катод — 12,8 г Cu и 0,5 г H_2, анод — 7,2 г O_2.

Глава 10

408. A – HCl, B – H_2, C – CuO.
411. NaH.
412. В избытке 0,1 моль N_2, в растворе — 18,3% NH_4HSO_4.
413. 34,8%.
414. До сжигания — 4,7 л H_2, 4,47 л O_2, 16,83 л N_2; после сжигания — 2,13 л O_2, 16,83 л N_2.

Глава 11

420. HI.
424. A — Cl_2, B — K, C — KCl.
429. A — Cl_2, B — HCl, C — HClO.
430. A — HBr, B — Br_2, C — S.
431. A — HI, B — I_2, C — HIO_3.
432. 74 г $Ca(OH)_2$.
433. 4,69% HCl.
434. 61,2 м^3 Cl_2.
440. а) С образованием O_2 — 66,7%; б) с образованием $KClO_4$ — 33,3%.
441. 61,3% KBr, 38,7% NaI; 448 мл HCl.
442. 54,8% NaI, 45,2% NaCl.
443. В 2,74 раза.
444. 2,33 г $BaSO_4$.
445. $LiClO_3$. На 53,0%.

Глава 12

450. O_2, OF_2.
451. A — O_3, B — O_2, C — Fe_3O_4.
452. $KClO_3$.
464. а) Уменьшается; б) увеличивается.
465. A — SO_2, B — SO_3, C — $CaSO_4$.
467. 46,7 л H_2S.
468. 16,0 л воздуха.
469. A — H_2S, B — S, C — SO_2.
473. См. реакцию (11.9).
474. A — H_2S, B — SO_2, C — S.
477. A — H_2O, B — SO_3, C — H_2SO_4.
480. 7 г NaHS.
481. 101,3 г S.
482. 22% H_2SO_4.
483. 20,6 л SO_2.
484. 71% SO_2, 29% HCl.
485. 20 г SO_3.
486. 16 г Fe_2O_3.
487. 0,05 л SO_2, 1,95 л O_2.
489. A — $Ca(HSO_3)_2$, B — $CaSO_3$, C — SO_2.
490. A — H_2S, B — S, C — $Na_2S_2O_3$.
494. 0,1 М Na_2S, 0,2 М Na_2S_2; 2,4 г Br_2.
495. 6,0% $NaHSO_3$, 21,9% Na_2SO_3; 24 г $CaSO_3$.
496. 4,2 мл 96%-го раствора H_2SO_4.
497. 7,47 г смеси Na_2SO_4 и $Cr_2(SO_4)_3$.

Глава 13

512. A – NH_3, B – N_2, C – Li_3N.
514. A — NH_3, B — HNO_3, C — NH_4NO_3.
521. X — NH_3.
522. A — NO, B — NO_2, C — HNO_3.
524. X — NH_3.
525. A — NO_2, B — C, C — N_2.
528. A — $(NH_4)_2S$.
529. 2,92% Na_3PO_4, 6,73% Na_2HPO_3, 25,7% NaBr, 2,31% NaOH.
530. 8,96 л.
531. 1,6% NaOH, 10% $NaNO_3$.
532. 31,2% $NaNO_3$, 68,8% $Cu(NO_3)_2$; 10% HNO_3.
533. 12,5% NaOH, 6,48% $NaNO_3$, 5,26% $NaNO_2$.
534. В 2,1 раза.
535. $Al(NO_3)_3$.
536. 0,4 М $Mg(NO_3)_2$, 1,6 М HCl; 0,187 л NO.
537. 22,2% N_2, 66,7% H_2, 11,1% NH_3.

538. Исходная смесь: $0{,}0649 < \omega(N_2) < 0{,}0769$;
конечная смесь: $0{,}0282 < \omega(N_2) < 0{,}0339$.
543. $CaCl_2$.
544. 49 г H_3PO_4.
545. 0,25 моль H_3PO_4.
546. 7,1 г P_2O_5.
552. A — H_3PO_4, B — CaO, C — $Ca_3(PO_4)_2$.
553. 31,0% H_3PO_4.
554. 16% HPO_3.
555. 124 мл.
557. 0,1 моль KH_2PO_4, 0,1 моль K_2HPO_4.
558. $\nu(HPO_3) / \nu(H_4P_2O_7) = 8{:}1$.
559. 0,2 моль P (6,2 г) и 0,167 моль $KClO_3$ (20,3 г).
560. 25,3 мл 60%-го раствора HNO_3; 7,47 л NO.
561. 4,95% SO_3.
562. PCl_3.
563. 5,55% KNO_3, 4,08% KNO_2; 49,2% P, 50,8% S.
564. 26,4% $(NH_4)_2HPO_4$, 73,6% H_2O.
565. 0,254% K_2HPO_4, 0,209% KH_2PO_4.
566. 0,81 ммоль $Ba(H_2PO_4)_2$, 1,38 ммоль $BaHPO_4$.
567. H_2O.
568. 14,7% Na_3PO_4, 0,49% NaOH.
569. 9,05% KH_2PO_4, 1,87% K_2HPO_4.
570. Натрий.

Глава 14

578. NH_4HCO_3.
579. 0,55% C.
580. 94,6% C.
587. 0,03% CO_2.
588. 54,9% CO_2, 45,1% CO.
590. A — $CaCO_3$, B — CO_2, C — $Ca(HCO_3)_2$.
591. A — $Ca(HCO_3)_2$, B — $CaCO_3$, C — CO_2.
593. 9% $NaHCO_3$.
594. 12,9% CaC_2, 87,1% Al_4C_3.
595. 71,6% $MgCO_3$, 28,4% $CaCO_3$; 2,55 л CO_2.
596. 77,7% $BaSO_4$, 22,3% C.
597. 4,86% Na_2CO_3, 94,1% H_2O.
598. 1,85 моль O_2; 60% CO, 40% CO_2.
599. 89,6% C_3H_8.
600. 4,48 л CO; 10 г $CaCO_3$.
606. SiH_4.
607. A — F_2, B — HF, C — SiF_4.
610. 5,6 л H_2.
612. В 9,5 раз.

Глава 15

620. A — Li, B — LiOH, C — H_2SO_4.
621. 3,7 г $Ca(OH)_2$.
622. MgO.
627. 7,31% Na_2CO_3.
628. LiH.
629. 1,12 г Fe.
630. $LiNO_3$.
631. 3,48 г $MgCO_3 \cdot 5H_2O$.
632. $C(Ba(NO_3)_2) = C(Ba(OH)_2) = 0{,}0568$ моль/л.
633. 50% Mg.
638. 25% CO, 75% CO_2; 4 г $CaCO_3$.
639. 131,7 л.
640. 64,3% $CaCO_3$, 35,7% $Ca(OH)_2$; 12,4% KOH.
641. F — Cs_2CO_3.
642. 15,6%.
643. 27,2 г $CaSO_4$, 32,8 г $Ca(NO_3)_2$, 20 г $CaCO_3$.
644. 57,1% Mg, 42,9% Al; 1,344 л H_2.
645. KO_3.
646. 6,01% $MgSO_4$.
647. В 6,54 раза.
648. Кальций.

Глава 16

653. 45,3 г Al_2O_3.
654. A — Al, B — S, C — H_2S.
655. 15 мл.
656. 15 г $Ba(OH)_2$.
657. 3,36 л H_2.
658. 75,7% Fe, 24,3% Al; 11,0 мл HCl.
659. 58,34 г.
661. A — CO_2, B — SO_2.
665. 42,6% Ca, 57,4% Al.
666. 2,8 г Si, 5,4 г Al, 5,6 г Fe.
667. 11,7% Al_2O_3, 88,3% $NaAlO_2$.
668. 598,5 г $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 42,4 л H_2S.
669. 4,89 г $Al(OH)_3$.
670. 9,3 мл.

Глава 17

678. A — $Fe(OH)_3$, B — Fe_2O_3, C — Fe.
679. 2,8 г.
680. Недостаточно.
684. A — FeS, B — Fe_2O_3, C — Al.
685. 2,38 г Fe_2O_3.

686. 40,8 кг Fe_2O_3.
687. Железо.
688. X_4 — FeI_2.
694. 29,8% $FeCl_2$.
695. FeO; 66,7% H_2, 33,3% CO.
696. Fe_3O_4.
697. 0,1 М $FeSO_4$, 0,05 М $Fe_2(SO_4)_3$.
699. 62,5 мл.
700. 17 мл.
709. 8 г CuO.
710. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.
711. 9,2% HNO_3, 9,2% $Cu(NO_3)_2$.
712. На 0,8%.
713. 2 : 3.
714. 10 г раствора H_2SO_4, 1 г раствора HCl; 9,33% Fe, 90,67% Cu.
715. 10 г.
720. 7,3% HCl, 25,2% HNO_3.
721. 3,1% H_2SO_4, 1,12% $CuSO_4$; 8 г Cu, 2 г O_2.
725. $AgNO_3$.
726. 112 мл Cl_2.
727. 64% Cu, 36% Ag.
729. 7,55% $AgNO_3$, 5,5% $Cu(NO_3)_2$.
730. 0,987 г NaCl, 3,213 г KCl.
734. X_4 — K_2CrO_4.
736. 4,38% $NaNO_3$, 85,62% H_2O.
737. 11,8% K_2SO_4, 6,7% $Cr_2(SO_4)_3$.
739. 79,2 мг.
743. $Hg(NO_3)_2$, HgO, HgF_2. Масса смеси 77,95 г.

Глава 18

744. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5\ 6s^1$.
745. 204 кДж/моль.
746. XeF_4.
747. 27,5 г $KBrO_4$.

Глава 19

750. C_6H_5Cl.
751. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_2, C_2H_4.
752. C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$.
757. Этилацетат.
758. Пропандиол-1,2, бутантриол-1,2,3.
759. HC≡C–C≡CH.
760. 4 спирта.
761. 3 изомера.
765. 2 изомера.

773. $C_nH_{2n}O_3$ ($n \geq 3$).
774. C_nH_{2n-10}. $3n - 5$ связей.
778. 4 изомера $C_4H_9CH_2OH$.
779. CH_3–CH=CH–CH_2OH.
780. 6 изомеров.
781. Молочная кислота.
782. O=CHCH(CH_3)COOH.
783. Кротоновая и акриловая кислоты.
784. Сорбит.
785. 6 изомеров.
786. 6 изомеров.
788. 10 изомеров.
789. 7 изомеров.
790. 3 изомера.
791. HOOC–CH=CH–CH=O.
792. 2-Метилпропандиол-1,2.
794. A — аллиловый спирт, B — пропаналь.
795. Метилэтиловый эфир.
796. Y — C_2H_4.

Глава 20

797. 3 изомера.
799. 5 изомеров.
800. Циклопропан.
801. 2,2,3,3-Тетраметилбутан.
802. Циклопентан.
804. 2,2-Диметилпропан.
805. 10,4 г $Al(OH)_3$.
806. 83,33% C, 16,67% H.
807. 44 г/моль, пропан.
808. 2,83 л CH_4.
809. C_4H_6.
810. C_8H_{18} — 18 изомеров (без учета оптических), C_4H_7Br — 16 изомеров (включая *цис–транс*).
811. C_3H_7 — 2 изомера, C_4H_9 — 4 изомера.
813. A — пентан, B — 2-метилбутан, C — изопрен.
814. A — бутан, B — уксусная кислота, C — ацетат магния.
815. A — октан, B — бутан, C — бутадиен.
817. 25,2 л H_2.
818. 5,4 г H_2O.
819. C_6H_{14}.
820. 3 изомера C_5H_{12}.
821. C_4H_8, C_5H_{10}.
822. C_3H_8.
823. 33,3% CH_3COONa, 66,7% NaOH.

824. 2,2-Диметилпропан.
825. 2,24 л C_2H_6, 4,48 л C_3H_8.
830. C_3H_8.
831. 4 атома H.
832. 43,8% C_3H_8.
833. 30,5 г $Ba(OH)_2$.
834. CH_3Cl.
835. 66,7% CH_4, 33,3% C_3H_8; 10,08 л воздуха.
836. CH_4.
837. Метилциклопропан.
838. C_4H_8 — 6 изомеров и C_3H_4 — 3 изомера.
839. 54,3% C_4H_{10}, 45,7% C_3H_8.
840. 73,1% C_4H_{10}, 26,9% C_6H_{14}.

Глава 21

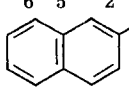
841. 2 изомера.
842. 3,3-Диметилбутен-1.
843. Бутен-2.
850. 3-Метилгексадиен-2,4.
851. A — C_2H_4, B — C_2H_6, C — C_2H_5Cl.
852. A — C_2H_5OH, B — C_2H_4, C — C_2H_5Br.
853. 85,72% C, 14,28% H.
854. 40 г Br_2.
855. 45 л воздуха.
856. 90%.
857. 20 л C_2H_4.
858. 12 веществ (включая *цис–транс*-изомеры и два энантиомера).
865. A — 2-метилбутадиен-1,3.
867. C_4H_8.
869. $C_4H_5F_3$.
870. 1,5 моль Cl_2.
871. 40% C_2H_4, 60% C_3H_8.
872. C — $HO(CH_2)_4OH$.
873. C_6H_{12}, гексен-1.
874. Бутен-2.
878. 2-Бромпентан и 3-бромпентан.
879. C_2H_5OH.
880. 7,14% C_6H_{12}, 10,71% C_6H_{10}, 82,15% H_2.
881. 0,5 моль C_4H_9OH.
882. 1,57 л O_2.
883. 50%.
884. Бутен-2.
885. Пять.
886. 2,24 л C_3H_6.
887. C_6H_5–CH=CH–CH_3, C_9H_{10}.
888. 33,3% C_3H_6, 66,7% H_2.

889. C_5H_{10}.
890. 33,9% циклогексана, 66,1% циклогексена.
891. 4 изомера C_3H_5Cl; 1485 мл раствора $AgNO_3$.
892. 2-Иодбутан; бутен-1;бутен-2.
893. C_2H_4, C_4H_8.
894. Этилен.
895. A — гексен-1, B — этилен, C — любой алкен состава C_4H_8.

Глава 22

899. HC≡C–C≡CH.
900. 2 изомера.
901. A — CH_4, B — C_2H_2, C — C_6H_6.
902. A — CaC_2, B — C_2H_2, C — $C_2H_2Cl_4$.
903. CH_3–$CHCl_2$.
904. CH_2=CHCl.
905. 88,88% C, 11,12% H; бутин-1 и бутин-2.
906. 16 г CaC_2.
907. 112 л воздуха.
908. 3-метилбутин-1.
918. X — ацетилен.
921. 400 мл Br_2.
922. 149 мл пропина.
923. C_nH_{2n-14}, $3n - 7$ связей.
926. 16% C_2H_2, 84% C_2H_6.
927. F — бутанол-2.
929. 75% C_3H_6, 25% C_2H_2.
930. В 2 раза.
931. 25% C_2H_6, 50% C_3H_6, 25% C_2H_2.
932. 20% C_2H_6, 20% C_2H_4, 60% C_2H_2.
933. 41,7% пропина, 58,3% пропена.
934. 0,19 моль Br_2; 33,3% C_2H_6, 33,3% C_2H_4, 33,3% C_2H_2.
935. 63,6% пропина, 36,4% O_2.
936. 4,82 л < $V(O_2)$ < 5,49 л.
937. C_9H_8, C_6H_5–C≡C–CH_3.
938. C_8H_6, C_6H_5–C≡CH.
939. C_4H_2.

Глава 23

942. 4 изомера.
948. A — C_6H_6, B — $C_6H_6Cl_6$, C — C_6H_5Cl, степень превращения C_6H_6 66,7%.
949. Толуол.
950. $C_6H_5CH_2Cl$.
951. 

, 10 π-электронов.
952. A — гептан, B — толуол, C — 2,4,6-тринитротолуол.

953. Этилбензол, бензойная кислота.
960. А —толуол.
962. А — C_6H_{14}, В — C_6H_6, С — $C_6H_5NO_2$.
963. 6 изомеров.
967. C_6H_5–CH_2–C≡CH.
972. 50,6% C_6H_{12}, 49,4% C_6H_{10}.
973. 8,34% C_6H_{12},степень превращения C_6H_6 66,7%.
974. 4-Этилбензойная кислота.
975. 34,4% циклогексана, 33,6% циклогексена, 32,0% бензола.
976. 60% бензола, 20% циклогексана, 20% циклогексена.
977. C_9H_{10}.
978. C_6H_5–CH=CH_2.
979. 16,1 г.
980. 34,8 г.
981. 80%.
982. 6 изомеров.

Глава 24

984. 3 изомера.
985. 5 изомеров.
986. $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2OH$
991. 2,3-Диметилбутанол-2.
992. 2-Метилбутандиол-2,3.
993. А — C_2H_5OH, В — C_2H_4, С — C_2H_5Br.
999. 5 изомеров.
1002. 14,4 г CH_3–O–CH_3.
1003. 40,5%.
1004. 121,6 г C_6H_5OH.
1007. 4 изомера.
1010. 2-Метилпропандиол-1,2.
1012. $C_2H_5CH_2OH$.
1013. А — $C_4H_9CH_2OH$.
1014. Бутанол-2.
1015. 2-Метилпропанол-1.
1016. *пара*-Крезолят натрия.
1017. Натриевая соль 2,6-диметилфенола.
1018. А — H_2, В — CO, С — CH_3OH.
1021. C_3H_7OH.
1022. 6,0 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
1023. C_2H_5OH.
1024. 6,0 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
1025. 3,8% CH_3–C_6H_4–OK.
1026. 22,5% фенола.
1027. 60% спирта.
1028. C_4H_9OH. Два изомера способны окисляться до кислот.

1029. C_4H_9OH.
1030. $CH_3CH_2CH_2OH$.
1031. 12 г $CH_3CH_2CH_2OH$.
1032. $(CH_3)_3COH$.
1033. 4,7 г C_6H_5OH, 3,0 г CH_3COOH.
1034. C_8H_{10}.
1036. $C_6H_5–CH=CH–CH_2OH$.
1037. A — C_6H_5OK, B — CO_2, C — C_6H_5OH.
1038. A — C_6H_5OK, B — C_6H_5OH, C — 2,4,6-трибромфенол.
1040. $CH_3CH=CHCH_3$.
1041. 53,9% C_6H_5OH, 46,1% $ClCH_2CH_2OH$.
1042. 88,52% C_2H_5OH, 8,39% NaOH, 3,09% C_2H_5ONa.
1043. 24,4 мл.
1044. 22,4% $C_6H_5NH_2$, 15,1% C_6H_5OH, 62,5% C_6H_6.
1045. 27,7% C_2H_5OH, 72,3% C_3H_7OH.
1046. 6,0 г CH_3COOH.
1047. 1,25 л H_2.
1048. 5,9 л H_2.
1049. C_4H_9OH.
1050. 0,229 моль Na.
1051. CH_3OH, C_2H_5OH.
1052. 18,4% C_2H_4, 73,6% $C_2H_5–O–C_2H_5$.
1053. а) 0,1 моль (3,2 г) CH_3OH, 0,2 моль (12,0 г) $CH_3CH_2CH_2OH$; б) 0,2 моль (6,4 г) CH_3OH, 0,1 моль (8,8 г) любого из трех вторичных спиртов $C_5H_{11}OH$.
1054. 0,917 л паров этанола.
1055. Больше 70%.

Глава 25

1056. CH_3CHO.
1063. Метилэтилкетон.
1066. 22 г CH_3CHO.
1067. 9 структурных изомеров.
1068. 4 изомера.
1075. Бензойный альдегид.
1076. A — C_2H_4, B — CH_3CHO, C — C_2H_5OH, D — CH_3COOH.
1077. A — CH_3CHO, B — CH_3COOH, C — CH_3COOCH_3.
1080. Диэтилкетон.
1081. $CH_2=CH–CH=O$.
1084. 11,36 кг CaC_2.
1091. 51,2% CH_3OH.
1092. 60%.
1093. Бензойный альдегид.
1094. 5,1 г $C_5H_{11}CH_2OH$, 10 г $C_5H_{11}CHO$, 17,4 г $C_5H_{11}COOH$.
1095. Формальдегид.

Глава 26

1096. C_3H_7COOH.
1097. CCl_3COOH.
1098. $C_6H_5CH_2CH_2COOH$.
1100. 2-Метилбутановая кислота.
1101. 4 изомера.
1115. 160,2 мл CH_3COOH.
1116. 5,6 $м^3$ бутана.
1118. 4 изомера.
1119. $C_nH_{2n}O_3$.
1122. CH_2=CH–COOH.
1124. CH_2=CH–COOH.
1125. O=CH–CH_2–CH=O.
1126. CH_3–CHCl–COOH.
1127. CH_3CH=$CHCH_2COOH$.
1128. А — C_4H_{10}, В — CH_3COOH, С — $(CH_3COO)_2Mg$.
1129. А — $C_{17}H_{35}COONa$, В — $C_{17}H_{35}COOH$, С — $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$.
1131. HOOC–CH=CH–COOH.
1133. 5,68 г стеариновой кислоты.
1134. Не будет.
1135. 19,7 мл раствора KOH.
1136. 0,46% HCOOH.
1137. C_2H_5COOH; 11,2 л CO_2.
1138. 55 г C_3H_7COONa; C_3H_8.
1139. $C_{17}H_{33}COOH$.
1140. C_2H_5COOH, $CH_3CH_2CH_2OH$.
1149. 12% CH_3COOH, 8,05% HCOOH.
1150. 83,3% C_2H_5OH, 16,7% HCOOH.
1151. 18,8% C_6H_5OH, 4,50% CH_3COOH.
1152. CH_3COOH.
1153. $ClCH_2COONa$.
1154. 45,1% CH_3COOH, 37,6% CH_3CHO, 17,3% C_2H_5OH.
1155. $2{,}74 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
1156. 19,8% C_2H_5COOH, 80,2% C_3H_7OH.
1157. 10,6 г этилбензола; бензойная кислота.
1158. 53,5% C_2H_5OH, 46,5% CH_3COOH; выход 80%.
1159. 56,2 кг раствора $Ca(OH)_2$.
1160. 0,02 моль малоновой кислоты, 0,01 моль янтарной кислоты.
1161. 0,03 моль бутеновой кислоты, 0,06 моль пентеновой кислоты.
1162. $1{,}81 \cdot 10^{22}$.

Глава 27

1166. 2 кислоты, 4 сложных эфира.
1171. $HCOOCH_3$.
1174. А — $CH_3COOC_2H_5$, В — CH_3COOH, С — $CH_2ClCOOH$.

1175. A — CH_3COONa, B — CH_3COOH, C — $CH_3COOC_2H_5$.
1176. A — олеиновая кислота, B — глицерин, C — триолеат глицерина.
1177. A — любой предельный жир, B — глицерин, C — глицерат натрия.
1178. A — любой простой предельный жир, B — калиевая соль кислоты, входящей в состав жира, C — кислота.
1179. $C_2H_5COOCH_3$.
1180. В 3 раза.
1182. $CH_3COOC_3H_7$.
1187. Сложный эфир бензойной кислоты и пропандиола-1,2.
1188. Сложный эфир молочной кислоты и уксусной кислоты.
1189. 31 мл.
1190. 0,4 моль $HCOOCH_3$.
1191. 15,3 г.
1192. $C_2H_5COOC_2H_5$.
1193. 53 мл.
1194. $C_2H_5COOCH(CH_3)_2$.
1195. 880 г/моль. Один остаток олеиновой кислоты и два остатка линолевой кислоты.
1196. Пальмитиновая кислота; 0,05 моль глицерина и 0,15 моль $C_{15}H_{31}COONa$.
1197. Два остатка пальмитиновой кислоты, один остаток масляной кислоты.
1198. По одному остатку стеариновой, пальмитиновой и масляной кислот.
1199. Три остатка линолевой кислоты.
1200. Два остатка линолевой кислоты, один остаток $C_{15}H_{29}COOH$.
1201. $HOCH_2CH_2OCOCH_3$.
1202. 0,7 моль $HCOOCH_3$.
1203. 15% $HCOOCH_3$, 85% CH_3COOCH_3.
1204. $C_6H_5COOCH{=}CHC_2H_5$ и его изомер, в котором одна группа CH_3 связана с бензольным кольцом.

Глава 28

1209. $C_nH_{2n}O_6$.
1212. 270 кг глюкозы.
1213. 256,5 г сахарозы.
1223. Из крахмала.
1224. A — сахароза, B — глюкоза, C — глюконовая кислота.
1225. A — крахмал, B — глюкоза, C — молочная кислота.
1226. A — целлюлоза, B — тринитрат целлюлозы, C — триацетат целлюлозы.
1228. Сорбит.
1229. $Cu(OH)_2$.
1231. Глюкоза.
1232. 32,8% CH_3CHO, 67,2% $C_6H_{12}O_6$.
1233. A — β-фруктоза, B — α-фруктоза.
1234. Дезоксирибоза.

Глава 29

1236. 4 изомера.
1237. 3 изомера.
1238. 4 изомера.
1245. 6,75 г $(CH_3)_2NH$.
1246. 11,2 л N_2.
1252. A — $C_6H_5NO_2$, B — $C_6H_5NH_2$, C — $C_6H_5NH_3Cl$.
1253. A — $C_6H_5NH_3Cl$, B — $C_6H_5NH_2$, C — $C_6H_2Br_3NH_2$.
1254. A — CH_3NH_3Cl, B — CH_3NH_2, C — CO_2.
1257. 50,8 г $C_6H_5NH_2$.
1258. 20,9% $C_2H_5NH_2$.
1259. 4,5 г $C_2H_5NH_2$.
1260. 44,7% CH_3NH_2.
1261. 65,2% $C_2H_5NH_2$, 34,8% CH_4.
1262. Диметиламин.
1266. 2-Гидрокси-4-этил-6-аминобензойная кислота.
1267. 37,20% $C_6H_5NH_2$, 5,64% C_6H_5OH, 57,16% C_6H_6.
1268. 50% C_6H_6, 30% $C_6H_5NH_2$, 20% C_6H_5OH.
1269. 42,2%.
1270. 76,2%.
1271. 30,8% $C_6H_5NH_2$, 31,7% C_6H_5OH, 37,5% $C_6H_5CH_3$.
1272. 4,59% C_6H_5OH, 6,50% $C_6H_5NH_2$, 88,91% $(C_2H_5)_2O$.
1273. 41,4% $C_6H_5NH_3Cl$, 58,6% C_6H_5COOH.
1274. $[C_3H_7NH_3]HSO_4$.
1275. 77,5% $C_6H_5NH_2$, 15,7% C_6H_5OH, 6,8% C_6H_6.
1276. 65,5% $C_6H_5NH_2$, 34,5% C_6H_5OH.
1277. 215 г.
1278. 8,53 г $C_3H_7NH_3Cl$.
1279. $C_6H_5CH_3$.
1280. 0,112 л; 91,2% CH_3NH_2, 8,8% H_2.
1281. 57,1% CO_2, 42,9% CH_3NH_2.
1282. 4-Этилнитробензол.

Глава 30

1290. Хлоруксусная кислота.
1291. Хлорпропионовая кислота.
1292. Хлоруксусная кислота.
1293. Глицилглицин.
1294. Аланилаланин.
1295. Дипептид глутаминовой кислоты.
1296. 27 трипептидов.
1297. A — любая аминокислота.
1298. Аланин-цистеин, цистеин-аланин.
1299. Цистеин-цистеин-метионин.
1300. 70,3 г.

1301. 0,32% H_2NCH_2COOH, 4,04% H_2NCH_2COOK.
1302. A — фенилаланин.
1303. Глутаминовая кислота.
1304. 13,35 г аланина, 2,95 г $C_3H_7NH_2$.
1305. Глицилглицин.
1306. Аланилаланин.
1307. Глицилглицилглицин.
1308. 15,5% CH_3NH_2, 45% H_2NCH_2COOH, 39,5% $CH_3COOC_2H_5$.
1309. Трипептид образован двумя остатками аланина и одним остатком фенилаланина.
1310. Дипептид глицина и глутаминовой кислоты.
1311. 6,2 г дипептида, образованного остатками тирозина и глутаминовой кислоты.
1312. Дипептид цистеина и лизина. Масса трубки увеличилась на 0,342 г.
1313. 5,96 г трипептида, образованного двумя остатками лизина и остатком глицина.
1314. 8,7 г дипептида, образованного остатками аланина и α-аминомасляной кислоты.

Глава 31

1318. 9 изомеров.
1319. 7 изомеров.
1320. 6 изомеров.
1321. 4 изомера.
1327. 5,8% пиррола, 94,2% бензола.
1333. A — пиридин, B — пирролидин, C — гидрохлорид пирролидина.
1334. Уменьшится на 2 г.
1336. Пиридин.
1337. 3 изомера этилпиррола и 5 изомеров диметилпиррола.
1338. A — никотинамид, B — пиридин, Z — никотиновая (3-пиридинкарбоновая) кислота.
1339. Тимидин.
1340. 60 млн пар оснований, молекулярная масса 40 млрд.
1341. 30% тимина, 24% цитозина, 46% — суммарное содержание аденина и гуанина.
1342. Аланин-цистеин-глутаминовая кислота.

Глава 32

1343. 2940.
1349. A — C_2H_6, B — C_2H_4, C — полиэтилен.
1350. A — C_2H_2, B — C_2H_3Cl, C — поливинилхлорид.
1351. Поливинилхлорид. 70%.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А
Абсолютная масса
  атома 27
  молекулы 27
Абсолютная шкала температур 101
Авогадро Амедео 15
Авогадро
  закон 15, 30, 118
  число (постоянная) 27, 166
Агрегатное состояние 99
  классификация реакций 207
Аденин 639–643
Аденозин 641
Адипиновая кислота 461, 659
Азеотроп 312
Азот 105, 162, 321–326
  круговорот в природе 322
  оксиды 105, 250, 327, 328
Азотистая кислота 328, 331, 606
Азотная кислота 213, 329–331
Акриловая кислота 551, 554, 562
Акцептор электронов 75, 432
Аланин 617
Алкадиены 423, 475–477
Алканы 423, 439, 452–458
Алкены 470–475
Алкилирование аренов 504
Алкины 487–491
Алкоголяты 367, 520
Аллен 476
Аллил 470
Аллотропия 25, 114
  бора 379
  серы 302
  углерода 25, 112
  фосфора 323
Алмаз 25, 112, 345, 346
Альдегиды 304, 399, 519, 538–543, 560
Альдозы 590
Альфа-частицы 52–54, 56
Алюминаты 380, 384
Алюминий 76, 84, 211, 228, 253, 377–385
Алюмотермия 379
Аметист 353
Амиды
  кислот 558, 576
  металлов 367, 635
Амилоза 596
Амилопектин 596
Аминокислоты 616–620
  амфотерность
Амины 603–609
  алифатические 105, 603
  ароматические 606–609
  вторичные 603
  первичные 603, 605
  третичные 603, 606
Аммиак 72, 81, 85, 142, 325, 326, 351, 367
Аммония гидроксид 156, 254, 325
Аммония ион 71, 75, 156
Аммония соли 326, 543
Аммофос 332
Аморфное состояние 100
Амфотерные гидроксиды 76, 394, 396
Амфотерные оксиды 250, 253, 384, 398
Амфотерность 253
  аминокислот 619
  воды 248

Ангидриды 108, 201, 250, 252, 305, 324, 329, 394, 559
Анизотропия 115
Анилин 606–609
Анион 88, 165, 227, 262, 293
Анод 227, 228, 288, 382
  инертный 227, 228
  растворимый 228
Антрацен 501
Апатиты 328
Аргинин 617, 618
Аргон 412, 413, 416, 417
Арены 424, 499–508
Ароматичность 501
Ароматические углеводороды 424, 499–508
Аррениус Сванте 154, 165
Асбест 114, 346
Асимметрический атом 431
Аспарагин 617, 618
Аспарагиновая кислота 617, 618
Атом 9, 23–28
  углерода вторичный 454
  углерода первичный 454
  углерода третичный 454
  углерода четвертичный 454
  центральный 76
Атомная единица массы 26
Атомная орбиталь 40, 43, 82
Атомно-молекулярная теория 11
Атомный ион 23
Атомный объем 61
Атомный радиус 63, 210, 392
Ацетали 541
Ацетальдегид 540, 543
Ацетилен 83, 84, 487–491, 503
Ацетилениды 355, 490
Ацетон 540, 543
Ациклические соединения 423
Аэрозоль 182

Б

Баланс
  электронно-ионный 214–219
  электронный 219
Барий 365–368
Беккерель Антуан Анри 38
Белки 442, 616, 622–627
  вторичная структура 623
  глобулярные 626
  первичная структура 622
  фибриллярные 626
  четвертичная структура 625
Бензил 428
Бензиловый спирт 529, 556
Бензин 440–442, 458
Бензойная кислота 506, 550, 555, 559
Бензол 424, 427, 442, 460, 491, 499–507
Бериллий 253, 364–367
Берлинская лазурь 264, 396
Бертолетова соль 205, 212, 293
Бертолле Клод Луи 13, 14
Берцелиус Йенс Якоб 16, 25
Бета-частицы 52–54, 56, 59, 270
Бимолекулярные реакции 132
Биуретовая проба 621
Благородные газы 61, 69, 80, 412–417
Бойль Роберт 12
Бокситы 378, 381
Бор Нильс 39, 42
Бор 84, 377–381
  соединения 84, 257, 377–381, 384–385
  соотношение 68
  теория 39, 40
Борная кислота 379, 380, 384
Брожение 563, 593
  спиртовое 437, 520, 593
  молочнокислое 593
  маслянокислое 593
Бром 108, 280–294
Бромиды 285, 288, 290–292
Бромная вода 286, 474, 525
Бромоводород 290
Бронза 391
Бура 378
Бутадиен-1,3 428, 476, 477, 660
Бутадиен-стирольный каучук 654, 661
Бутан 453, 458, 555
Бутены 428, 470, 471
Бутины 487

В

Вазопрессин 621, 622
Валентность 71, 77
Валентные электроны 48, 69

Валентный угол 81, 82, 352, 461,499
Ван-дер-ваальсова связь 93
Вант-Гофф Якоб Хендрик 154
Вещество 9, 24
  простое 24, 201
  сложное 24, 199
Винил 470
Винилацетилен 491
Винилхлорид 489
Внешняя сфера 76
Внутренняя сфера 76
Вода 10, 13, 76, 81, 91, 102, 111, 155, 253, 271, 275–277, 368
  бромная 286, 474, 525
  жесткая 580
  дистиллированная 275
  тяжелая 271
  хлорная 156
Водород 46, 72, 176, 211, 227, 268–275
  атомарный 272
Водородная связь 24, 90–93, 111
Водородный показатель 173
Водородный электрод 222, 223, 226
Водяной газ 211, 439
Волновая функция 41
Волокна 294, 562, 598, 658, 659
  искусственные 562, 598, 658
  природные 658
  синтетические 526, 658, 659
Восстановитель 201, 209, 210–227, 348
Восстанавливающие сахара 595
Восстановление 209, 436, 605, 607
Вторичная структура белков 623
Вторичные амины 603
Вторичный атом углерода 454
Вулканизация 660
Высокомолекулярные соединения 100, 653–661
Выход реакции 140

Г

Газ 99, 103–105
  благородный 62, 69, 412–417
  идеальный 28, 103
  природный 273, 437, 439, 455
  реальный 104
  электронный 90
Газовые законы 28–30, 103, 155, 162
Галактоза 595
Галлий 22, 107, 377
Галогенирование 456, 474, 489, 504
Галогены 62, 213, 270, 280–294
Гальванический элемент 221–223
Гашеная известь 157, 161, 368
Гей-Люссак Жозеф Луи 15
Гей-Люссака закон 28
Гексахлоран 505
Гелий 46, 53, 412–414, 417
Гель 182
Геохронология 58
Германий 22, 211, 345, 357
Герц Генрих Рудольф 39
Гесс Герман Иванович 129
Гетерогенный катализ 135
Гетероциклические соединения 424, 633–639
Гибридизация 82–85, 421
Гидратация
  алкенов 474
  алкинов 489, 540
Гидриды металлов 272
Гидрирование 437, 576, 635
  алкенов 474
  аренов 460, 504
Гидрокарбонаты 159, 350
Гидролиз 179, 274, 290, 304, 323, 327, 356, 379, 396, 489, 519, 555, 595
  жиров 579
  нуклеиновых кислот 639, 640
  пептидов и белков 621, 622, 626
  сложных эфиров 575
  солей 179, 180
Гидросульфаты 309, 311
Гидросульфиды 307
Гидросульфиты 211, 542
Гипохлориты 293
Гипофосфиты 324, 332
Гипс 157, 303
Гистидин 617, 618
Глауберова соль 159, 262
Гликозидная связь 592, 594, 596
Гликозидный гидроксил 592–595, 600
Гликоли 518
Глиноземы 378, 381
Глицерин 522, 523, 577
Глицериновый альдегид 590
Глицин 430, 617
Глутамин 617
Глутаминовая кислота 617, 619

Глутатион 622
Глюкоза 58, 520, 590–598
Глюконовая кислота 593
Гомогенный катализ 135
Гомологи 426, 452
Гомологический ряд 105, 356, 426, 452
Гормоны 622, 625, 626
Гранецентрированная кубическая упаковка 109, 110, 365
Графит 25, 113, 143, 346–348
Группа Периодической системы 23, 60, 61
Гуанин 639, 646
Гуанозин 650

Д
Давление паров 155
Дальтон Джон 14
Двойной суперфосфат 332
Двойственная природа электрона 40
Дегидратация 558
  спиртов 472, 477, 520, 521
Дегидрирование 201, 442, 460, 472, 477, 503, 540
Дегидроциклизация 502
Дезоксирибоза 640
Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) 640–646
Дейтерий 10, 52, 270, 271
Декарбоксилирование 561, 605
Демокрит 12
Денатурация 626
Диаграмма состояния 102, 103
Диазония соли 606
Диастереомеры 431, 432
Дигидрофосфаты 332
Диены 470, 475–477
Диметиламин 604
Динамит 523
Диоксан 523
Дипептиды 620
Дипольный момент 71, 93
  молекулы 73, 74
  связи 73
Дисахариды 594–596
Диспропорционирование 285, 328, 348
Дихроматы 213, 394
Диэтиловый эфир 158, 367, 542
Доломит 262, 345, 369
Донор 75, 432
Донорно-акцепторный механизм 72, 75, 76, 91, 349
Дюраль 384
Дэви Гемфри 18

Е
Единицы измерения
  давления 101
  количества вещества 27
  объема 101
  температуры 101
Енолы 490
Естественные радиоизотопы 53

Ж
Железный колчедан (пирит) 303, 309
Железо 110, 114, 277, 286, 391, 395–397
  гидроксиды 396
  оксиды 250, 253, 273, 395
Желтая кровяная соль 262, 396
Жидкие кристаллы 115, 116
Жидкость 99–102, 106–108, 152, 158,
Жиры 275, 577–580

З
Заряд 38, 51, 52, 73, 86, 89
  атома 38, 60, 257
  иона 88, 165, 178, 208, 209
  частичный 91, 432, 473
  ядра 23, 41, 53
Закон
  Авогадро 15, 30, 118
  Бойля–Мариотта 28
  Гей-Люссака 28
  Генри 162
  Гесса 129, 130
  Дальтона 14, 155
  действующих масс 133, 139
  кратных отношений 14
  периодический 18–23
  постоянства состава 13
  разведения Оствальда 173
  смещения Содди–Фаянса 56
  сохранения массы и энергии 16–18

термодинамики первый 127
Шарля 28
электролиза Фарадея 229
Законы газовые 28–30
Заместители 426, 427, 454, 471, 501, 506–508
электроноакцепторные 432, 507
электронодонорные 433, 473, 507
Золото 330, 392
Золь 182

И

Идеальный газ 28, 103
Известковая вода 350, 368
Известняк 345, 354, 369
Известь
гашеная 368
негашеная 368
хлорная 293, 609
Изолейцин 617, 618, 627
Изолированные связи 476
Изомасляная кислота 552
Изомеризация 441, 458, 490
Изомерия 422, 430, 453, 459, 471, 476, 487, 519, 539, 552, 574
геометрическая 430, 431
межклассовая 430, 459, 487, 553, 575
оптическая 352, 431, 432, 591, 618
положения 430, 471, 476, 487, 519, 575
пространственная 430, 459, 471
структурная 430, 471, 501
углеродного скелета 430, 453, 471, 476
цис-транс 430, 431, 459, 471, 476, 552
Изопрен 476, 477, 659
Изопропил 454
Изотопы 41, 52–59, 270
Изотропные кристаллы 115
Имидазол 638
Индий 377
Индикаторы 260, 261
Индуктивный эффект 432, 556
Инертные газы (*см.* Благородные газы)
Инертный электрод 227
Инсулин 625
Иод 57, 112, 138, 282–290, 294, 596
Иодиды 288, 291, 304
Иодоводород 205, 257, 289, 290
Ион 23, 86–88, 110, 153, 165–180, 208–213, 619
атомный 23
молекулярный 24, 71, 77
Ионная связь 75, 86–89
Ионное произведение воды 172
Ионные растворы 154
Ионные реакции 173–179, 435
Искуственные ядерные превращения 57
Истинный раствор 154

К

Калий 213, 216, 228, 351, 365–369, 637
супероксид 366
Кальций 273, 293, 355, 368, 369, 557, 562
карбид 355, 489
Каменный уголь 437, 442–444
Канниццаро Станислао 16
Карбанион 488
Карбиды 348, 355, 356, 369, 380, 456
Карбин 346
Карбокатион 435
Карбоксильная группа 425, 506, 550, 552, 616
Карбонаты 251, 350, 355, 380
Карбонилы 349
Карбонильная группа 425, 433, 538, 539, 590, 591
Карбонильные соединения 427, 433, 475, 519, 520, 538–543
Карбоновые кислоты 491, 506, 550–563, 574
амиды 558, 559
ангидриды 558, 559
хлорангидриды 558, 559
Карборунд 347, 356
Карбоциклические соединения 424, 427
Катализ 135–138
гомогенный 135
гетерогенный 135
Катион 88, 165, 227
Катод 24, 227, 228, 274, 287, 288
Катодные лучи 38

Каучук 477, 659–661
бутадиеновый 477
бутадиен-стирольный 654, 661
дивиниловый 661
изопреновый 477, 659
натуральный 653, 659
синтетический 477, 491, 660
Квантовая механика 41
Квантовое число 42–48
главное 42
магнитное 44
орбитальное 43
спиновое 44
Кварц 114, 352, 353
Квасцы *385*
Кекуле Фридрих Август 499
Кетозы 590
Кетоны 475, 490, 519, 521, 538–543, 557
Кислород 25, 213, 249, 250, 302–305
Кислота 255
адипиновая 461, 659
азотистая 328, 331, 606
азотная 213, 329–331
акриловая 551, 554, 562
аспарагиновая 617, 618
бензойная 506, 550, 555, 559
борная 379, 380, 384
глутаминовая 617, 619
глюконовая 593
изомасляная 552
линолевая 554, 562, 578
линоленовая 554, 562, 578
малеиновая 431, 505
малоновая 551, 552, 562
масляная 557, 578, 593
метафосфорная 252, 329
молочная 431, 550, 563, 593
муравьиная 304, 348, 458, 551, 554, 555, 556, 560, 561
никотиновая 635
олеиновая 554, 562, 578
ортоборная 379, 380, 384
ортофосфорная 169, 252, 329, 332
пальмитиновая 554, 562, 578
пикриновая 526
пирофосфорная 252, 329
плавиковая 260, 290, 291, 347, 353
пропионовая 551, 554, 557, 575
серная 136, 168, 213, 277, 310–313, 333, 399, 472
сернистая 168, 200, 261, 309, 310, 525
соляная 168, 288, 294, 379
стеариновая 551, 554, 578
угольная 168, 170, 200, 349–351
уксусная 92, 168, 458, 543, 553–562
фосфористая 327, 329, 332
фосфорноватая 325, 332
фталевая 551, 563
хлористая 257, 258, 293
хлорная 256, 258, 293
хлорноватая 256, 258
хлорноватистая 257, 258, 285, 293
щавелевая 551, 554, 557, 561, 562
яблочная 563
янтарная 551, 562
Кислоты 178
бескислородные 257, 259
двухосновные 256, 311, 332, 506, 550, 561
дезоксирибонуклеиновые (ДНК) 640
жирные 578
карбоновые 491, 506, 550–563, 574
кислородсодержащие 212, 251, 256, 258, 259
кремниевые 352, 354
Льюиса 256, 385, 489
одноосновные 256
нуклеиновые 636, 639, 640–648
рибонуклеиновые (РНК) 640, 646, 647
сильные 180, 258, 551
слабые 170, 179, 180, 258, 557
трехосновные 256
фосфорные 169, 252, 325, 332
Клечковский Всеволод Маврикиевич 49
Количество вещества 27
Коллоидная система 181, 182
Комплексные соединения 76, 77, 204, 262, 263,
Комплементарность 642–646
Конденсация 102; 437, 590, 620
Конденсированные ароматические углеводороды 501
Константа 87, 605

диссоциации 166, 169–173, 290, 557
равновесия 139, 170–172
скорости 55, 133, 134
Фарадея 229
Конформации 453, 462, 623
Концентрированный раствор 154
Координационное число 76
Коэффициент 29, 134
растворимости 165
стехиометрический 26, 129, 178, 213
Красная кровяная соль 76, 262, 396
Крахмал 596, 597
Крезолы 443
Крекинг 273, 440, 441, 458, 472, 488
Кремнезем 114, 346, 352, 353
Кремниевые кислоты 352, 354
Кремний 345–348, 355
оксид 291, 346–348, 352–354
Криолит 381, 382
Криптон 412, 413
Кристаллизация 153
Кристаллическая решетка 86–88, 108–
атомная 109, 112
ионная 87, 109–111
металлическая 90, 109
молекулярная 109, 111, 112
Кристаллогидраты 156
Кристобалит 114, 352, 353
Критическая температура растворения 160
Критическая точка 103
Ксенон 412–417
гексафтороплатинат 415
оксиды 415
фториды 415
Кубическая плотная упаковка 109
Кумол 504, 524, 540
Кучеров Михаил Григорьевич 490

Л

Лавсан 658
Лавуазье Атуан Лоран 13, 17
Лакмус 250, 634
Лактоза 594–596
Латунь 391
Левкипп 12
Легирующие добавки 391
Лед 102, 111–114, 275, 276
сухой 103, 112
Лейцин 617, 618, 627
Лекок де Буабодран Поль 22
Либби Уиллард Франк 58
Лиганды 76, 262
Лизин 617–619, 627
Линолевая кислота 554, 562, 578
Линоленовая кислота 554, 562, 578
Литий 226, 269, 323, 365, 366, 541
Ломоносов Михаил Васильевич 16

М

Магний 364–369, 384, 542, 557
силицид 348
Магнийорганические соединения 367, 542
Магнитное число 44
Малахит 345
Малеиновая кислота 431, 505
Малеиновый ангидрид 431, 505
Малоновая кислота 551, 552, 562
Мальтоза 594–596
Манганат калия 217, 395
Марганец 391, 395
оксиды 213, 216, 354, 395
Мариотт Эдм 12
Масла 440, 577, 578
Масляная кислота 557, 578, 593
Массовая доля 163
Массовое число 40
Медный купорос 156, 262
Медь 110, 170, 221, 228, 309, 384, 390–393, 397, 398, 490
соединения 156, 263, 331, 355, 397, 398, 522, 540, 593
Международная номенклатура 249
Межмолекулярные взаимодействия 93
Мезомерный эффект 433, 506
Мейер Юлиус Лотар 19, 62
Мел 345
Мельхиор 391
Менделеев Дмитрий Иванович 20, 21, 60, 155
Металлическая связь 90, 365, 392
Метан 82, 83, 273, 439, 443, 452, 455–458, 488
Метанол 274, 439, 519
Мета-ориентанты 508, 634

Метафосфорная кислота 252, 329
Метиламин 604, 605
Метиловый оранжевый 261, 609
Метионин 617, 618, 627
Механизм сложной реакции 131, 136, 456, 473, 498, 506, 541, 576, 654
Меченые атомы 57, 58
Метод электронно-ионного баланса 214–218
Милликен Роберт Эндрюс 38
Многоатомные спирты 522, 524, 593
Модель атома 38
  Бора 39
  квантовая 39
  Резерфорда 38
Молекула 9, 12–15, 24, 71–74, 80
Молекулярность реакции 132
Молекулярные растворы 154
Молекулярный ион 24, 71
Молочная кислота 431, 550, 563, 593
Моль 27
Мольная доля 164
Молярная концентрация 164
Молярная масса 27
  средняя 104
Молярный объем газа 29
Мономер 474, 640, 654
Мономолекулярные реакции 132
Моносахариды 590–594, 640
Моющие средства 579–581
Мрамор 345
Муравьиная кислота 304, 348, 458, 551, 554, 555, 556, 560, 561
Мыла 579, 580

Н

Найлон 658, 659
Насыщенные соединения 425
Насыщенный раствор 153
Нафталин 424, 443, 501
Невосстанавливающие сахара 595
Негашеная известь 368
Нейтрон 9, 40, 41, 52, 53
Ненаправленность 86
Ненасыщаемость 86
Ненасыщенные соединения 425
Ненасыщенный раствор 153
Необратимые процессы 141, 205, 626
Неон 412, 413, 417
Неполярная связь 73
Нефелины 381, 383
Нефть 274, 437, 439–444, 455
Неэлектролиты 154
Никотинамид 635
Никотиновая кислота 635
Нингидрин 620
Нитраты 321, 322, 326, 329–331, 598
  разложение 251, 330
Нитриды металлов 323, 380
Нитрилы 555, 558, 559, 605
Нитриты 331
Нитробензол 508
Нитроглицерин 522, 523
Нитрозосоединения 606
Нитропиридин 649
Нитропиррол 638
Нитрующая смесь 434, 504, 526
Номенклатура 247, 250, 256, 426, 476, 488, 519, 539, 552, 574, 604
  международная 249
  органических соединений 426–429
Нормальные условия 29
Нуклеиновые кислоты 639–648
Нуклеозиды 641
Нуклеотиды 640
Нуклеофильная частица (нуклеофил) 435
Нуклеофильные реакции 488, 521
  замещение 488
  присоединение 521
Нуклиды 41
Нуклоны *40, 52*
Ньюлендс Джон 19

О

Обратимые процессы 165, 167, 175, 205
Обратимые реакции 134, 138–143, 175, 285, 286, 309, 349, 542, 558, 575
Обратная реакция 134, 138–143, 169, 575
Озон 213, 304, 416, 475
Озониды 304, 475
Окисление 208, 436
Окислитель 209
Оксалаты 562

Оксиды 105, 211, 213, 248–250, 273, 309, 327, 329, 347, 366, 379, 384, 394, 543
амфотерные 248, 253, 394
кислотные 248, 252, 384
несолеобразующие 249, 250
основные 248, 250, 368, 394
солеобразующие 249, 250
Окситоцин 622
Оксосоединения 538
Октановое число 441
Олеиновая кислота 554, 562, 578
Олеум 311, 313, 504
Олигосахариды 590
Олово 53, 357
Омыление жиров 575, 579
Оптические изомеры 431
Орбиталь 40, 43
Органическая химия 421
Ортоборная кислота — *см.* Борная кислота
Орто-пара-ориентанты 507, 508
Ортофосфорная кислота 169, 252, 329, 332
Основания 166, 168, 178–180, 204, 247–249, 253–255, 378, 604, 607, 634
азотистые 636, 639–648
амфотерные 254, 378
Брёнстеда 255, 256
Льюиса 256, 385
нерастворимые 253, 254
пиримидиновые 636, 640
пуриновые 639, 640
растворимые 253, 254
Основное состояние атома 51, 83
Относительная атомная масса 26
Относительная молекулярная масса 27
Относительная плотность 30

П

Пальмитиновая кислота 554, 562, 578
Пассивирование 312, 330, 393, 396
Парциальное давление 155
Паули Вольфганг 45
Паули принцип 45, 46
Пептидная связь 620
Пептиды 620–622
Первичная структура белка 622
Первичные амины 603, 605
Первичный атом углерода 454
Первый закон термодинамики 127
Пересыщенный раствор 153
Переходные металлы 61, 390–399
Период Периодической таблицы 19, 21, 23
Период полураспада 54
Периодическая таблица 23
Периодический закон 18–23
Перманганат калия 213, 218, 395, 474, 491, 506, 520
Пероксид водорода 277, 278, 302, 305
Перхлораты 293
Пикриновая кислота 526
Пиперидин 435, 635
Пиразол 638
Пиранозный цикл 592, 594
Пиридин 633–635, 638
Пиримидин 635, 636
Пиримидиновые основания 636, 640
Пирит (железный колчедан) 303, 309
Пиролиз 437
Пирофосфорная кислота 252, 329
Пиррол 636–638
Пирролидин 638
Плавиковая кислота 260, 290, 291, 347, 353
Плавление 100, 102, 106, 111
Плазма 116, 117
Пластмассы 655–658
термопластичные 655, 657
термореактивные 655, 657
Плотность газов 30
относительная 30
Поливинилхлорид 474, 489, 457
Поликонденсация 526, 543, 654, 647–659
Полимеры 474, 523, 579, 596, 597, 653–661
Полимеризация 200, 474, 477, 491, 560, 562, 653, 654
Полиморфизм 114
Полинуклеотидная цепь 640–645
Полинуклеотиды 639, 653
Полипропилен 656
Полифункциональные соединения 425

Полиэфир 658
Полуацетали 541
Полуреакции 213–218, 224
Полусистематическая номенклатура 249
Полярная связь 73, 74
Порядок реакции 133
Постоянная
  Авогадро 27
  универсальная газовая 29, 104
  Фарадея 229
Поташ 351, 369
Потенциал 220–222
  ионизации 62, 412
  электродный 222–226
Правило
  Вант-Гоффа 134
  Зайцева 472
  Марковникова 460, 473, 474
  октета 69
  ориентации при электрофильном замещении 507
  Хунда 47
  Хюккеля 501
Преципитат 332
Принцип
  Ле Шателье 140
  наименьшей энергии 48
  неопределенности 40
  Паули 45
Природный газ 273, 439, 455
Продукты реакции 434
Произведение растворимости 172, 176–179, 308
Промилле 283
Пролин 616, 620
Пропан 440, 455, 489
Пропанол 519
Пропен 433, 441, 470, 475
Пропил 454
Пропин 487, 488, 490
Пропионовая кислота 551, 554, 557, 575
Простое вещество 24, 129
Простой суперфосфат 332
Протолитические реакции 204
Протий 52, 270
Протон 9, 40, 51–53, 169, 204, 255, 490, 576, 638
Процесс
  Габера 142, 143
  необратимый 141, 205, 626
  обратимый 165, 167, 175, 205
  Сольве 175, 351
Пруст Жозеф Луи 13
Прямая реакция 138
Пурин 639
Пуриновые основания 639, 640

Р

Работа 127
Радикал 69–72, 367, 428, 429, 454
  свободный 69, 71, 72, 435
Радиоактивность 38, 53–59
Радиоактивные ряды 55, 56
Радиоактивный распад 38, 53–55, 357
Радиоизотопы 53, 55–59, 270, 345
Радон 412, 413
Растворы 152
  ионные 154
  молекулярные 154
  насыщенные 153
  ненасыщенные 153
  разбавленные 154
  электролитов 165
Растворимость 152–165, 175–178
  коэффициент 165
Реагенты 197, 199, 434
Реактив
  Гриньяра 367, 542, 555
  Швейцера 597
Реакция
  бимолекулярная 132
  биуретовая 626
  Вагнера 474
  Вюрца 456
  диспропорционирования 285, 328, 348
  замещения 201, 204, 436, 456, 460, 488, 504–508, 525, 634, 635
  Зинина 605, 607
  ионная 173–179, 435
  Канниццаро 556
  Коновалова 457
  ксантопротеиновая 621
  Кучерова 490
  Лебедева 477
  мономолекулярная 132
  нейтрализации 202, 204, 254

необратимая 141, 205
нуклеофильная 488, 521
обмена 202–204, 259
обратимая 134, 138–143, 175, 285, 286, 309, 349, 542, 558, 575
обратная 134, 138–143, 169, 575
окислительно-восстановительная 208–229
первого порядка 55
протолитическая 204
прямая 138
радикальная 435, 456, 457, 472, 474, 505, 554
разложения 200, 201, 251
самоокисления-самовосстановления 285
сдвига 273
«серебряного зеркала» 399, 543, 560, 600
соединения 199, 200
тримолекулярная 132
Фриделя–Крафтса 503, 504
цепная 284, 284, 457
Чичибабина 635
экзотермическая 128, 199
электрофильная 473, 477, 489, 503, 508, 525, 634
элементарная 131, 132
элиминирования 436, 437, 472
эндотермическая 128, 141, 199
Юрьева 637
ядерная 15, 51, 56, 321
Реакционная способность 433
Реальные газы 104
Регенерация кислорода 305
Резерфорд Эрнст 38
Резина 306, 660
Репликация 644
Рибоза 639–641
Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 645–647
Риформинг 441
Родоначальные структуры 425
Ртуть 14, 107, 306, 392, 489, 540, 626
оксид 251
Рубидий 226, 365, 366
Ряд напряжений металлов 222, 225

С

Сахара 590–596
восстанавливающие 595
невосстанавливающие 595
Сахароза 594–596
Сверхтекучесть 413, 414
Свинец 54, 307, 308, 357, 626
Свободный радикал 69, 71, 72, 435
Селен 257, 302
Семёнов Николай Николаевич 285
Сера 105, 213, 302, 303, 305–313
галогениды 305
оксиды 114, 200, 249, 250, 303, 309–313
самородная 115, 303, 306
Серебро 110, 254, 291, 355, 392, 393, 399
комплексные соединения 263, 399, 543, 592
нитрат 141, 399
оксид 399, 543, 555, 593, 600
Серин 617
Серная кислота 136, 168, 213, 277, 310–313, 333, 399, 472
Сернистая кислота 168, 200, 261, 309, 310, 525
Сероводород 257, 303, 306–309
Сжимаемость газов 100, 104
Силан 355, 356
Силикаты 114, 353–355
Силициды 355, 356
Синтез-газ 273, 439
Система 126
Скорость 18, 40
радиоактивного распада 54, 55
химической реакции 132–140, 520
Сложное вещество 24
Сложные эфиры 58, 520, 522, 525, 553, 558, 574–577, 619
Сода 288, 351, 352, 354, 369
кальцинированная 351, 369
кристаллическая 351
питьевая 351
Соли 157, 159, 160, 165, 168, 175, 178–180, 200, 227, 228, 247, 262, 263, 283, 307, 488, 520, 555, 577, 581
двойные 262, 385
кислые 179, 247, 249, 255, 262, 289

комплексные 76, 262, 394, 395, 397
основные 179, 249, 251, 260, 262
смешанные 262, 292
средние 159, 179, 249, 260, 262
Сольватная теория растворов 155
Соляная кислота 168, 288, 294, 379
Соотношение
де Бройля 40
Эйнштейна 18
Сополимеризация 654, 657, 661
Сопряженные связи 476
Сорбит 593
Состояние вещества 99–117
газообразное 99, 103–105
жидкое 99, 106–108
твердое 99, 108–115
Спин 44
Спирты 349, 458, 472, 474, 518–523
алифатичекские 518
ароматические 518
многоатомные 474, 522, 523
одноатомные 518–521
циклические 518
Сплавы 152, 182, 353, 383, 384, 391
Стали 391
Стандартная энтальпия 106, 129
испарения 106
образования 129
плавления 106
Стандартное состояние вещества 129
Стандартный водородный электрод 222
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал 224, 225
Стандартный электродный потенциал 222, 223, 226
Стеариновая кислота 551, 554, 578
Степень диссоциации 166–168, 173, 290, 557
Степень окисления 88, 89, 204, 209, 210, 216
Степень полимеризации 474, 653
Стереоизомеры 430
Стехиометрические коэффициенты 26, 129, 178, 213
Стехиометрия 26
Стирол 508, 654, 657
Стронций 365, 367
Структурные изомеры 430, 471, 501
Сублимация 103, 350
Сульфаты 156, 161, 303, 311
Сульфиды 251, 306–309, 391, 605, 621
Сульфиты 211, 309, 310, 542
Сульфокислоты 427, 524, 551, 581
Суммарный (общий) порядок реакции 133
Суперфосфат 332
Суспензия 181
Сухой лед 103, 112
Сфера
внешняя 76
внутренняя 76
Схема реакции 26, 197

Т

Таллий 377
Теллур 302
Температура 15, 28–30, 91–93, 101–117, 133, 134, 141, 159–161
перехода 114, 115
плавления 86, 102, 113, 115
просветления 115
Температурная шкала 101
абсолютная (Кельвина) 101
Цельсия 101
Температурный коэффициент скорости 134
Теория
растворов сольватная 155
строения органических соединений 422
электролитической диссоциации 165
Тепловой эффект химической реакции 128–131
Теплота 106, 127–131, 199
образования 129, 130
реакции 128, 130
Термохимическое уравнение реакции 128
Тимин 636, 642, 646
Тиосульфат натрия 220, 291, 310
Тирозин 617, 617, 626
Толуол 442, 501, 502, 504, 508
Треонин 617, 618, 627
Третичная структура белка 623, 624

Третичный атом углерода 454
Тривиальные названия 249
Тридимит 114, 352, 353
Триены 470
Триметиламин 604, 605
Тримолекулярные реакции 132
Триптофан 617, 627
Тритий 52, 270
Тройная точка 103
Турнбуллева синь 264, 396
Тяжелая вода 271

У

Угарный газ 250, 348, 349
Углеводороды 425–508
  алифатические 423, 452, 502
Углеводы 590–598
Углерод 345–352
  оксиды 59, 250, 348–352, 525
Углеродный скелет 423
  алифатический 423
  гетероциклический 424
  карбоциклический 424
  неразветвленный 423
  разветвленный 423
Углекислый газ 59, 250, 349–352, 525
Угольная кислота 168, 170, 200, 349–351
Удобрения 270, 313, 322, 326, 332, 369
  азотные 270, 322, 326
  калийные 369
  фосфорные 332
Уксусная кислота 92, 168, 458, 543, 553–562
Универсальная газовая постоянная 29, 104
Уравнение
  Ван дер Ваальса 104
  Клапейрона–Менделеева 29
  радиоактивного распада 55
  термохимическое 128
Урацил 636, 640

Ф

Фазовые диаграммы 102, 103
Фарадей Майкл 38
Фенантрен 424, 501
Фенил 502, 556
Фенилаланин 617, 618, 626
Фениламмония соли 608
Фенолы 159, 433, 443, 508, 523–526, 543
Фенолоформальдегидная смола 508, 526, 543, 657, 658
Фенолфталеин 259
Феноляты 159, 525
Ферменты 138, 561, 622, 627
Флогистон 17
Формалин 543
Формальдегид 304, 458, 526, 539, 543, 657
Фосген 349
Фосфаты 323, 325, 332, 581, 642
Фосфиды 324, 369, 380
Фосфин 324–326
Фосфиты 324, 332
Фосфор 255, 290, 321, 323–332
  галогениды 324, 326, 327
  оксиды 252, 324, 329
Фосфористая кислота 327, 329, 332
Фосфорноватистая кислота 325, 332
Фосфорные кислоты 168, 169, 252, 326, 329, 332, 640
Фосфорные удобрения 332
Фотография 211, 291, 292, 294, 310
Фотосинтез 58, 593, 596
Франк Джеймс 39
Фримантл Майкл 77
Фруктоза 594, 595
Фталевая кислота 551, 563
Фтор 74, 212, 252, 269, 280–290, 293, 294, 347, 415
  оксид 284
Фтороводород 91, 260, 290, 294
Фуллерен 25, 115, 346
Функциональная группа 425, 426
Фуран 637
Фуранозный цикл 592, 594

Х

Халькогены 302
Химическая кинетика 131
Химическая связь 24, 69–93
  π-связь 25, 84
  σ-связь 25, 83
  ван-дер-ваальсова 93
  водородная 24, 90–93, 111

гетеролитический разрыв 435
гликозидная 592
гомолитический разрыв 435, 456–458
двойная 85, 470–477
донорно-акцепторная 72, 75, 76, 91, 349
изолированная 476
ионная 75, 86–89
ковалентная 71–76, 80
кратная 84, 421, 425, 428, 491
металлическая 90, 365, 392
неполярная 73
полярная 73, 74
сопряженная 476
тройная 84, 421, 485–491
Химическая теория растворов 155
Химическая формула 25
структурная 258, 422
Химические реакции 9, 25, 197
Химические соединения 24
Химические уравнения и схемы 197
Химический элемент 23
Химическое равновесие 139
Химическое уравнение 26
ионное 174, 218
сокращенное ионное 174
Химия 9
неорганическая 215
органическая 418
физическая 11
Хинон 526
Хладон 105
Хлор 27, 105, 201, 211, 213, 228, 258, 259, 271, 280–294, 457, 504
Хлорангидриды 525, 558, 559
Хлораты 262, 293
Хлориды 87, 110, 156, 163, 168, 254, 262, 263, 287, 291, 327
Хлористая кислота 257, 258, 293
Хлориты 262, 293
Хлорная вода 156, 285
Хлорная известь 293, 609
Хлорная кислота 256, 258, 293
Хлорноватая кислота 256, 258
Хлорноватистая кислота 257, 258, 285, 293
Хлороводород 271, 290, 619
Хлоропрен 491
Хром 110, 390–394, 540
гидроксиды 394
оксиды 273, 354, 394
Хроматы 213, 394, 518, 519
Хунд Фридрих 47

Ц

Царская водка 330
Цезий 110, 365, 366
Целлобиоза 599, 600
Целлюлоза 597, 598
триацетат 598
тринитрат 598
Цемент 345, 355
Центральный атом 76
Цепные реакции 284, 285, 457
Циклические соединения 424
Циклоалканы 458–462
Циклобутан 459, 460
Циклогексан 460–462, 503, 504
Циклопропан 424, 460–462
Цинк 110, 222, 274, 384, 391–393, 398, 399, 607
соединения 221, 253, 398, 399
Цинковая обманка 303
Цистеин 617, 618, 621
Цис-транс-изомерия 430, 431, 459, 471, 476, 552
Цитозин 636, 640, 642, 646

Ч

Четвертичная структура белка 625
Четвертичный атом углерода 454
Чугуны 391

Ш

Шанкуртуа де Бегуйе 19
Шкала электроотрицательности Полинга 74, 364, 377, 392
Шталь Георг Эрнст 17

Щ

Щавелевая кислота 551, 554, 557, 561, 562
Щелочи 253–255, 328, 368, 394, 488
Щелочноземельные металлы 210, 331, 364–369

гидроксиды 253, 368
оксиды 252, 366, 368
Щелочные металлы 110, 210, 331, 364–369, 384
гидроксиды 253, 367
оксиды 250, 252, 366, 368
пероксиды 250, 366, 368
супероксиды 366, 368

Э

Эксимерные молекулы 416
Экзотермические реакции 128
Электрод 221–228
водородный 222, 223, 226
сравнения 222
Электродный потенциал 222
Электролиз 211, 227–229
Электролизер 287, 288
Электролитическая диссоциация 165
Электролиты 154, 165–167
сильные 166
слабые 166
Электрон 23, 38–51, 70
Электронная конфигурация атома 43–51, 60
Электронно-ионный баланс 214–218
Электронный баланс 219–220
Электронный эффект 432
индуктивный 432, 556
мезомерный 433, 506
Электроотрицательность 62, 64, 7475, 88, 91, 364, 377, 432
Электрофильная частица (электрофил) 435, 473, 503,504
Электрофильные реакции 473, 477, 489, 503, 508, 525, 634
замещение 503, 504, 508, 524, 525, 638
присоединение 473, 477, 489
Электрохимический ряд напряжений металлов 222, 225
Элемент
гальванический 221–223
химический 23
Элементарная ячейка 108
Элементарное звено 653
Элементарные частицы 9, 40, 52
Элиминирование 436, 472
Эмульсия 182
Энантиомеры 429
Эндотермические реакции 128
Энергетический подуровень 42, 46–49, 60, 61
Энергетический уровень 42, 46
Энергия 126
активации 134
внутренняя 126–128
ионизации — *см.* Потенциал ионизации
кристаллической решетки 87
сопряжения 500
химической связи 90, 281, 356, 378
Энтальпия 127
Этан 439, 453–455, 489
Этанол 312, 477, 519, 521, 567
Этилен 85, 219, 470, 475, 522, 655
Этиленгликоль 219, 522, 523, 658
Этерификация 58, 558, 575, 577
Эффект Тиндаля 181

Я

Яблочная кислота 563
Ядерные реакции 15, 51, 56, 321
Ядерный синтез 56
Ядро атома 39–42, 51–54, 72, 73
Янтарная кислота 551, 562
Яшма 353

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Часть I. Теоретическая химия 5

Глава 1. Основные понятия и законы химии 7

§ 1.1. Естественные науки. Научный метод познания 7
§ 1.2. Предмет химии 8
§ 1.3. Атомно-молекулярная теория. Доказательство существования атомов и молекул 11
§ 1.4. Закон сохранения массы и энергии 16
§ 1.5. Периодический закон. История открытия 18
§ 1.6. Основные понятия химии 23
§ 1.7. Газовые законы 28
Задачи с решениями 30
Задачи для самостоятельного решения 34

Глава 2. Строение атома и периодический закон 38

§ 2.1. Модели строения атома 38
§ 2.2. Квантовые числа электронов 42
§ 2.3. Электронные конфигурации атомов 45
§ 2.4. Атомное ядро. Радиоактивность 51
§ 2.5. Периодический закон 60
Задачи с решениями 64
Задачи для самостоятельного решения 66

Глава 3. Химическая связь 69

§ 3.1. Образование сложных частиц. Природа химической связи 69
§ 3.2. Ковалентная связь 72
§ 3.3. Валентность элементов в ковалентных соединениях 77
§ 3.4. Пространственное строение молекул 80

§ 3.5. Ионная связь 86
§ 3.6. Металлическая связь 90
§ 3.7. Межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь 90
Задачи с решениями 94
Задачи для самостоятельного решения 97

Глава 4. Агрегатные состояния вещества 99

§ 4.1. Свойства газов, жидкостей и твердых тел 99
§ 4.2. Фазовые диаграммы 102
§ 4.3. Газы 103
§ 4.4. Жидкости 106
§ 4.5. Кристаллические вещества 108
§ 4.6. Различные формы существования веществ 114
§ 4.7. Жидкие кристаллы 115
§ 4.8. Плазма — четвертое агрегатное состояние вещества 116
Задачи с решениями 117
Задачи для самостоятельного решения 121

Глава 5. Физико-химические закономерности протекания химических реакций 126

§ 5.1. Энергетика химических реакций 126
§ 5.2. Химическая кинетика и катализ 131
§ 5.3. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие 138
§ 5.4. Применение закономерностей протекания химических реакций при управлении химико-технологическими процессами на производстве 141
Задачи с решениями 144
Задачи для самостоятельного решения 148

Глава 6. Физико-химическая теория растворов электролитов. Растворы неэлектролитов 152

§ 6.1. Как происходит растворение веществ в различных растворителях? Классификация растворов 152
§ 6.2. Идеальные и реальные растворы. Растворение как физико-химический процесс 154
§ 6.3. Зависимость растворимости различных веществ от природы растворителя, температуры и давления 157
§ 6.4. Способы выражения концентрации растворов 163
§ 6.5. Электролиты. Электролитическая диссоциация 165
§ 6.6. Ионные уравнения реакций 173
§ 6.7. Гидролиз солей 179
§ 6.8. Коллоидные растворы 180
Задачи с решениями 183
Задачи для самостоятельного решения 187

Глава 7. Классификация химических реакций 197

§ 7.1. Общие сведения 197
§ 7.2. Классификация по числу реагентов и продуктов реакции и их составу 199
§ 7.3. Классификация реакций по агрегатным состояниям вещества 203
§ 7.4. Классификация реакций по типу переносимых частиц 204
§ 7.5. Обратимые и необратимые химические реакции 205
Задачи с решениями 205
Задачи для самостоятельного решения 206

Глава 8. Окислительно-восстановительные реакции 208

§ 8.1. Общие понятия 208
§ 8.2. Восстановители и окислители 210
§ 8.3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций 213
§ 8.4. Количественные характеристики ОВР 220
§ 8.5. Электролиз растворов и расплавов электролитов 227
Задачи с решениями 229
Задачи для самостоятельного решения 236

Часть II. Неорганическая химия 245

Глава 9. Классы неорганических соединений 247

§ 9.1. Классификация и номенклатура. Простые и сложные вещества 247
§ 9.2. Классификация и номенклатура оксидов 249
§ 9.3. Получение и свойства солеобразующих оксидов 250
§ 9.4. Основания (гидроксиды металлов) 253
§ 9.5. Кислоты 255
§ 9.6. Соли 262
Задачи с решениями 264
Задачи для самостоятельного решения 266

Глава 10. Водород — уникальный химический элемент 268

§ 10.1. Общая характеристика 268
§ 10.2. Химические свойства водорода 271
§ 10.3. Получение водорода и его применение 273
§ 10.4. Вода и пероксид водорода 275
Задачи с решениями 278
Задачи для самостоятельного решения 279

Глава 11. Подгруппа галогенов 280

§ 11.1. Общая характеристика 280
§ 11.2. Химические свойства галогенов 284
§ 11.3. Получение галогенов 287

§ 11.4. Соединения галогенов 289
§ 11.5. Применение галогенов и их соединений 293
Задачи с решениями 294
Задачи для самостоятельного решения 299

Глава 12. Подгруппа кислорода 302

§ 12.1. Общая характеристика 302
§ 12.2. Химические свойства кислорода 303
§ 12.3. Химические свойства серы 305
§ 12.4. Сероводород. Сульфиды и полисульфиды 306
§ 12.5. Оксид серы(IV). Сернистая кислота. Тиосульфат 309
§ 12.6. Оксид серы(VI). Серная кислота 310
Задачи с решениями 313
Задачи для самостоятельного решения 316

Глава 13. Подгруппа азота и фосфора 321

§ 13.1. Общая характеристика 321
§ 13.2. Химические свойства простых веществ 323
§ 13.3. Водородные соединения азота и фосфора. Галогениды фосфора 325
§ 13.4. Кислородные соединения азота и фосфора 327
Задачи с решениями 333
Задачи для самостоятельного решения 338

Глава 14. Подгруппа углерода и кремния 345

§ 14.1. Общая характеристика 345
§ 14.2. Химические свойства углерода и кремния 347
§ 14.3. Кислородные соединения углерода и кремния 348
§ 14.4. Карбиды и силициды 355
§ 14.5. Некоторые замечания о подгруппе германия 357
Задачи с решениями 357
Задачи для самостоятельного решения 360

Глава 15. Щелочные и щелочноземельные металлы 364

§ 15.1. Общая характеристика 364
§ 15.2. Химические свойства металлов 366
§ 15.3. Соединения *s*-металлов 368
Задачи с решениями 370
Задачи для самостоятельного решения 373

Глава 16. Главная подгруппа III группы 377

§ 16.1. Общая характеристика 377
§ 16.2. Физические и химические свойства алюминия и бора 378
§ 16.3. Получение и применение бора и алюминия 380
§ 16.4. Соединения бора и алюминия и их свойства 384
Задачи с решениями 385
Задачи для самостоятельного решения 387

Глава 17. Переходные металлы 390
§ 17.1. Общая характеристика 390
§ 17.2. Хром и его соединения 393
§ 17.3. Марганец и его соединения 395
§ 17.4. Железо и его соединения 395
§ 17.5. Медь и ее соединения 397
§ 17.6. Цинк и его соединения 398
§ 17.7. Серебро и его соединения 399
Задачи с решениями 399
Задачи для самостоятельного решения 404

Глава 18. Благородные газы 412
§ 18.1. Общая характеристика 412
§ 18.2. Химические соединения благородных газов 414
§ 18.3. Применение благородных газов 417
Задачи с решениями 417
Задачи для самостоятельного решения 418

Часть III. Органическая химия 419

Глава 19. Общая характеристика органических соединений 421
§ 19.1. Предмет органической химии. Теория строения органических соединений 421
§ 19.2. Классификация органических соединений 423
§ 19.3. Номенклатура органических соединений 426
§ 19.4. Изомерия органических соединений 430
§ 19.5. Взаимное влияние атомов в молекуле и реакционная способность органических соединений 432
§ 19.6. Общая характеристика органических реакций 434
§ 19.7. Получение органических соединений в промышленности 437
Задачи с решениями 444
Задачи для самостоятельного решения 447

Глава 20. Предельные углеводороды 452
§ 20.1. Алканы 452
§ 20.2. Циклоалканы 458
Задачи с решениями 462
Задачи для самостоятельного решения 465

Глава 21. Углеводороды с двойной связью 470
§ 21.1. Алкены 470
§ 21.2. Алкадиены (диеновые углеводороды) 475
Задачи с решениями 478
Задачи для самостоятельного решения 481

Глава 22. Углеводороды с тройной связью (алкины)..... 487
§ 22.1. Общая характеристика.....487
§ 22.2. Получение алкинов.....488
§ 22.3. Химические свойства алкинов.....489
Задачи с решениями.....492
Задачи для самостоятельного решения.....494

Глава 23. Ароматические углеводороды (арены)..... 499
§ 23.1. Общая характеристика.....499
§ 23.2. Получение и химические свойства аренов 502
§ 23.3. Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце ...506
Задачи с решениями.....509
Задачи для самостоятельного решения.....513

Глава 24. Спирты и фенолы 518
§ 24.1. Одноатомные спирты 518
§ 24.2. Многоатомные спирты 522
§ 24.3. Фенолы 523
Задачи с решениями.....527
Задачи для самостоятельного решения.....530

Глава 25. Альдегиды и кетоны..... 538
§ 25.1. Общая характеристика.....538
§ 25.2. Получение и химические свойства 540
Задачи с решениями.....543
Задачи для самостоятельного решения.....546

Глава 26. Карбоновые кислоты 550
§ 26.1. Общая характеристика.....550
§ 26.2. Получение и химические свойства карбоновых кислот.....554
§ 26.3. Некоторые представители карбоновых кислот.....561
Задачи с решениями.....563
Задачи для самостоятельного решения.....567

Глава 27. Сложные эфиры. Жиры. Моющие средства 574
§ 27.1. Сложные эфиры 574
§ 27.2. Жиры и масла 577
§ 27.3. Мыла и моющие средства.....579
Задачи с решениями.....581
Задачи для самостоятельного решения.....585

Глава 28. Углеводы 590
§ 28.1. Моносахариды.....590
§ 28.2. Дисахариды.....594
§ 28.3. Полисахариды.....596
Задачи с решениями.....598
Задачи для самостоятельного решения.....600

Глава 29. Амины ... 603
§ 29.1. Предельные алифатические амины ... 603
§ 29.2. Анилин — простейший ароматический амин ... 606
Задачи с решениями ... 609
Задачи для самостоятельного решения ... 611

Глава 30. Аминокислоты, пептиды и белки ... 616
§ 30.1. Аминокислоты ... 616
§ 30.2. Пептиды ... 620
§ 30.3. Белки ... 622
Задачи с решениями ... 627
Задачи для самостоятельного решения ... 629

Глава 31. Азотсодержащие гетероциклические соединения ... 633
§ 31.1. Шестичленные гетероциклы ... 633
§ 31.2. Соединения с пятичленным циклом ... 636
§ 31.3. Строение нуклеиновых кислот ... 639
§ 31.4. Биологическая роль нуклеиновых кислот ... 646
Задачи с решениями ... 648
Задачи для самостоятельного решения ... 651

Глава 32. Синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры) ... 653
§ 32.1. Общая характеристика полимеров ... 653
§ 32.2. Пластмассы ... 655
§ 32.3. Волокна ... 658
§ 32.4. Каучуки ... 659
Задачи с решениями ... 661
Задачи для самостоятельного решения ... 662

Ответы на задачи ... 663

Предметный указатель ... 683

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Катион / Анион	H^+	Li^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}
OH^-		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	–	–	H	H	H
F^-	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	–	H	P	P
Cl^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	H	H	H	M	?
S^{2-}	P	P	P	P	P	–	–	–	H	–	–	H	–	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?
SO_3^{2-}	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	–	H	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?
HSO_3^-	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO_4^{2-}	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	–	H	P	P
HSO_4^-	P	P	P	P	P	?	?	?	–	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P
NO_2^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?
PO_4^{3-}	P	H	P	P	–	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO_4^{2-}	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	H	?	?	?	M	H	?
$H_2PO_4^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	P	P	P	?	–	?	?
CO_3^{2-}	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	H
HCO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	P	?	?
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	–	P	P	P	P	P	P	P	–	P
SiO_3^{2-}	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

"P" – растворяется (> 1 г на 100 г H_2O)
"M" – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H_2O)
"H" – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г H_2O)
"–" – в водной среде разлагается
"?" – нет достоверных сведений о существовании соединений