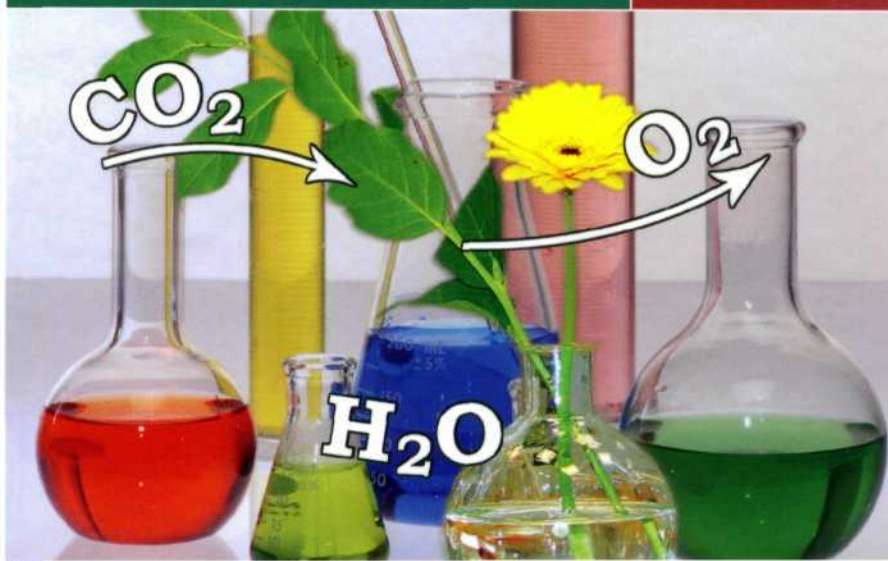


О. С. Gabrielyan  
И. Г. Ostroumov

# ХИМИЯ

9-е издание

ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ  
ДИСЦИПЛИНЫ



# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																		
		(1) I (11)	(2) II (12)	(13) III (3)	(14) IV (4)	(15) V (5)	(16) VI (6)	(17) VII (7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	(18) VIII								
1	1	<b>H</b> 1,0079 ВОДОРОД																	<b>He</b> 4,0026 ГЕЛИЙ	
2	2	<b>Li</b> 6,94 ЛИТИЙ	<b>Be</b> 9,0122 БЕРИЛЛИЙ	<b>B</b> 10,81 БОР	<b>C</b> 12,011 УГЛЕРОД	<b>N</b> 14,007 АЗОТ	<b>O</b> 15,999 КИСЛОРОД	<b>F</b> 18,998 ФТОР											<b>Ne</b> 20,180 НЕОН	
3	3	<b>Na</b> 22,99 НАТРИЙ	<b>Mg</b> 24,305 МАГНИЙ	<b>Al</b> 26,982 АЛЮМИНИЙ	<b>Si</b> 28,086 КРЕМНИЙ	<b>P</b> 30,974 ФОСФОР	<b>S</b> 32,06 СЕРА	<b>Cl</b> 35,453 ХЛОР											<b>Ar</b> 39,948 АРГОН	
4	4	<b>K</b> 39,098 КАЛИЙ	<b>Ca</b> 40,078 КАЛЬЦИЙ	<b>Sc</b> 44,956 СКАНДИЙ	<b>Ti</b> 47,867 ТИТАН	<b>V</b> 50,942 ВАНАДИЙ	<b>Cr</b> 51,996 ХРОМ	<b>Mn</b> 54,938 МАРГАНЕЦ	<b>Fe</b> 55,845 ЖЕЛЕЗО	<b>Co</b> 58,933 КОБАЛЬТ	<b>Ni</b> 58,693 НИКЕЛЬ									
	5	<b>Cu</b> 63,546 МЕДЬ	<b>Zn</b> 65,38 ЦИНК	<b>Ga</b> 69,723 ГАЛЛИЙ	<b>Ge</b> 72,63 ГЕРМАНИЙ	<b>As</b> 74,922 МЫШЬЯК	<b>Se</b> 78,96 СЕЛЕН	<b>Br</b> 79,904 БРОМ												<b>Kr</b> 83,798 КРИПТОН
5	6	<b>Rb</b> 85,468 РУБИДИЙ	<b>Sr</b> 87,62 СТРОНЦИЙ	<b>Y</b> 88,906 ИТРИЙ	<b>Zr</b> 91,224 ЦИРКОНИЙ	<b>Nb</b> 92,906 НИОБИЙ	<b>Mo</b> 95,96 МОЛИБДЕН	<b>Tc</b> [98] ТЕХНЕЦИЙ	<b>Ru</b> 101,07 РУТЕНИЙ	<b>Rh</b> 102,91 РОДИЙ	<b>Pd</b> 106,42 ПАЛЛАДИЙ									
	7	<b>Ag</b> 107,87 СЕРЕБРО	<b>Cd</b> 112,41 КАДМИЙ	<b>In</b> 114,82 ИНДИЙ	<b>Sn</b> 118,71 ОЛОВО	<b>Sb</b> 121,76 СУРЬМА	<b>Te</b> 127,60 ТЕЛЛУР	<b>I</b> 126,90 ИОД												<b>Xe</b> 131,29 КСЕНОН
6	8	<b>Cs</b> 132,91 ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 137,33 БАРИЙ	<b>*La</b> 138,91 ЛАНТАН	<b>Hf</b> 178,49 ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 180,95 ТАНТАЛ	<b>W</b> 183,84 ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 186,21 РЕНИЙ	<b>Os</b> 190,23 ОСМИЙ	<b>Ir</b> 192,22 ИРИДИЙ	<b>Pt</b> 195,08 ПАЛЛАТИНА									
	9	<b>Au</b> 196,97 ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 200,59 РУТЬ	<b>Tl</b> 204,38 ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 207,2 СВИНЕЦ	<b>Bi</b> 208,98 ВИСМУТ	<b>Po</b> [209] ПОЛОНИЙ	<b>At</b> [210] АСТАТ												<b>Rn</b> [222] РАДОН
7	10	<b>Fr</b> [223] ФРАНЦИЙ	<b>Ra</b> [226] РАДИЙ	<b>**Ac</b> [227] АКТИНИЙ	<b>Rf</b> [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	<b>Db</b> [268] ДУБИЙ	<b>Sg</b> [271] СИБОРГИЙ	<b>Bh</b> [270] БОРИЙ	<b>Hs</b> [277] ХАССИЙ	<b>Mt</b> [276] МЕЙТТЕРИЙ	<b>Ds</b> [281] ДАРМШТАДИЙ									
	11	<b>Rg</b> [280] РЕНТГЕНИЙ	<b>Cn</b> [285] КОПЕРНИЦИЙ																	
ФОРМУЛА ВЫСШЕГО ОКСИДА		<b>R<sub>2</sub>O</b>	<b>RO</b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>RO<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>RO<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>RO<sub>4</sub></b>											
ФОРМУЛА ЛЕТАЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ					<b>RH<sub>4</sub></b>	<b>RH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>R</b>	<b>HR</b>												
<b>* ЛАНТАНОИДЫ</b>		<b>58 Ce</b> 140,12 ЦЕРИЙ	<b>59 Pr</b> 140,91 ПРАЗЕОДИМ	<b>60 Nd</b> 144,24 НЕОДИМ	<b>61 Pm</b> [145] ПРОМЕТИЙ	<b>62 Sm</b> 150,36 САМАРИЙ	<b>63 Eu</b> 151,96 ЕВРОПИЙ	<b>64 Gd</b> 157,25 ГАДОЛИНИЙ	<b>65 Tb</b> 158,93 ТЕРБИЙ	<b>66 Dy</b> 162,50 ДИСПРОЗИЙ	<b>67 Ho</b> 164,93 ГОЛЬМИЙ	<b>68 Er</b> 167,26 ЭРБИЙ	<b>69 Tm</b> 168,93 ТУЛИЙ	<b>70 Yb</b> 173,05 ИТЕРБИЙ	<b>71 Lu</b> 174,97 ЛУТЕЦИЙ					
<b>** АКТИНОИДЫ</b>		<b>90 Th</b> 232,04 ТОРИЙ	<b>91 Pa</b> 231,04 ПРОТАКТИНИЙ	<b>92 U</b> 238,03 УРАН	<b>93 Np</b> [237] НЕПТУНИЙ	<b>94 Pu</b> [244] ПЛУТОНИЙ	<b>95 Am</b> [243] АМЕРИЦИЙ	<b>96 Cm</b> [247] КЮРИЙ	<b>97 Bk</b> [247] БЕРКЛИЙ	<b>98 Cf</b> [261] КАЛИФОРНИЙ	<b>99 Es</b> [262] ЭЙНШТЕЙНИЙ	<b>100 Fm</b> [267] ФЕРМИЙ	<b>101 Md</b> [268] МЕНДЕЛЕВИЙ	<b>102 No</b> [269] НОБЕЛИЙ	<b>103 Lr</b> [262] ЛОУРЕНСИЙ					



УДК 54(075.32)  
ББК 24я723  
Г121

**Рецензенты:**

профессор Саратовского государственного аграрного университета  
им. Н. И. Вавилова, заслуженный деятель науки Российской Федерации,  
д-р хим. наук *С. К. Клименко*;  
преподаватель Московского государственного колледжа  
информационных технологий *О. Ф. Куликова*

**Габриелян О. С.**

Г121 Химия : учеб. для студ. учреждений сред. проф. образова-  
ния / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов. — 9-е изд., стер. — М. :  
Издательский центр «Академия», 2011. — 336 с., [16] л. цв. ил.  
ISBN 978-5-7695-8553-1

На современном уровне изложены теоретические основы химии, рассмотрены вопросы химии элементов (неметаллов и металлов), строение и свойства разных классов органических соединений. Приведены контрольные вопросы и задачи, примеры решения задач. Даны рекомендации по выполнению лабораторных опытов и практических работ по всем разделам неорганической и органической химии.

Для студентов учреждений среднего профессионального образования.

УДК 54(075.32)  
ББК 24я723

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

© Габриелян О. С., Остроумов И. Г., 2005  
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2005  
ISBN 978-5-7695-8553-1 © Оформление. Издательский центр «Академия», 2005

**К ЧИТАТЕЛЯМ**

Дорогие друзья!

В представленном вам учебнике на основе целостного курса химии приведены главные понятия, законы, теории, факты химической науки в неразрывной связи с другими естественными дисциплинами: физикой, биологией, географией, экологией. Это позволит вам увидеть естественный мир во всем его богатстве и многообразии, поможет сформировать единую естественнонаучную картину мира.

Мы старались показать, что без знаний о химии восприятие окружающего мира будет неполным, а люди, не получившие таких знаний, могут неосознанно стать опасными для этого мира, так как химически неграмотное обращение с веществами, материалами и химическими процессами грозит немалыми бедами нашему общему дому — планете Земля.

Мы стремились раскрыть роль химии в повседневной жизни, в нехимической сфере человеческой деятельности в полном соответствии с высказыванием великого русского ученого М. В. Ломоносова: «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие». Ведь нет ни одной области деятельности, в которой бы не участвовали вещества, материалы или химические процессы. Например, девяносто процентов энергии, которую производит и потребляет человечество, — это результат химических реакций. Практически все, что выпускают современная промышленность и сельское хозяйство, связано с химией.

Бережное отношение к окружающему миру, любовь к ближнему и элементарные химические знания, без которых не обойтись ни экономисту, ни юристу, ни инженеру, ни машиностроителю, ни специалисту любой другой профессии, — вот залог грамотного и эффективного использования достижений химической науки.

Любите химию, изучайте ее с удовольствием, понимайте и уважайте эту удивительную науку! И вы сможете убедиться в том, что различные «химические страшилки», о которых ежедневно сообщают средства массовой информации: химические завесы над промышленными предприятиями и мегаполисами, озоновые дыры, парниковый эффект и многое другое, — это результат незнания химии, неуважения к ней, игнорирования особенностей свойств веществ и реакций, множественных на безудержную погоню за прибылью.

Успехов вам!

Авторы

## РАЗДЕЛ I

# ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ, ЗАКОНЫ И ТЕОРИИ ХИМИИ

## Глава I

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

#### 1.1. Предмет химии. Основные понятия. Аллотропия

Еще в 1748 г. основоположник отечественной химии Михаил Васильевич Ломоносов писал: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел..., состав тел..., объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Сравните определение, данное великим М. В. Ломоносовым, с современным определением.

! **Химия** — это наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

Как близки эти два определения!

Происхождение понятия «химия» спорно. «Хеми» на коптском языке означает «черный», «темный». Так древние народы называли Египет, черные плодородные земли которого резко отличались от желтой почвы пустыни. Отсюда мнение, что название «химия» может быть истолковано как наука «черной земли», т. е. Египта.

Арабы снабдили это слово приставкой «ал-». Так появилось слово «алхимия» — средневековое название химии, данное арабами. Есть мнение, что представление о чем-то черном относилось не только к цвету земли, но также и к самой сути науки — темному и таинственному в те далекие времена.

Алхимия — это целый пласт не только химической науки, но и общечеловеческой культуры, охватывающей почти полторы тысячи лет (II—XVII вв.). Основная цель алхимии — поиски «философского камня» и «эликсира долголетия», которые, как считали алхимики, позволяли превращать неблагородные металлы в серебро и золото и лечить все болезни, даруя человеку долгую и счастливую жизнь.

В поисках недостижимой цели алхимики открыли, получили и описали свойства многих веществ: серную, соляную и азотную кислоты, винный спирт, эфир, берлинскую лазурь, сурьму, цинк, фосфор, порох, фарфор и т.д.; создали разнообразное лабораторное оборудование (стаканы, колбы, реторты, воронки, ступки, кристаллизаторы) и разработали операции с веществами (дистилляцию, кристаллизацию, возгонку, осаждение и т.п.); предложили первые классификации веществ.

В далекое прошлое канули алхимия и алхимики, а многие результаты их исследований живут и поныне, так же как в лексиконе любого культурного человека и в настоящее время нередко используются понятия «алхимия» и «философский камень» (рис. 1.1).

Исходя из современного определения химии, которое удивительно близко к ломоносовскому, рассмотрим некоторые ее основные первоначальные понятия: вещество, атом, молекула, химический элемент и др.

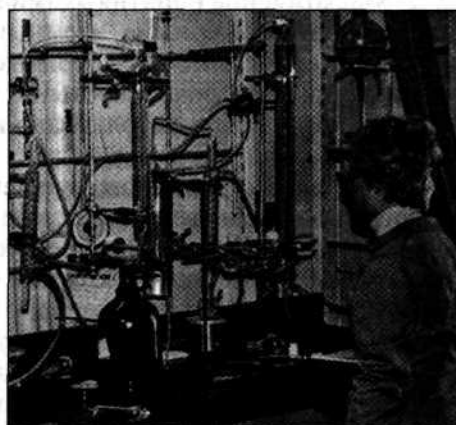
\* **Вещество** — один из видов материи, который характеризуется массой покоя. Это совокупность атомов, ионов или молекул, состоящих из одного или нескольких химических элементов.

Какой же вид материи нельзя назвать веществом? Что не имеет массы покоя? Из курса физики вы знаете, что к такому виду материи относятся различные поля, в том числе электромагнитное и гравитационное.

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



а



б

Рис. 1.1. Со времен алхимии (а) до настоящего времени (б) химическая наука не потеряла своей магической привлекательной силы

Атом — это наименьшая частичка химического элемента, предел химической делимости материи.

\* **Молекула** — это отдельная электронейтральная частица, образующаяся при возникновении связей между атомами одного или нескольких элементов, которая определяет химические свойства вещества.

\* **Химический элемент** — это совокупность атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

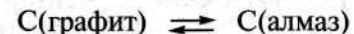
Все элементы (и простые вещества) обычно делят на металлы и неметаллы.

К **неметаллам** относят 22 элемента: водород, бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, серу, селен, теллур, галогены и благородные газы; к **металлам** — все остальные элементы.

\* Вещество, образованное одним химическим элементом, называют **простым**.

\* Один и тот же химический элемент может образовать несколько простых веществ. Это явление называют **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним элементом, — **аллотропными видоизменениями**, или **модификациями**.

Например, алмаз и графит — это простые вещества, образованные одним и тем же элементом — углеродом. Очень интересно, а в настоящее время и практически значимо превращение одной аллотропной модификации углерода — графита — в другую — алмаз:



Этот процесс используют для получения искусственных алмазов. В 1954 г. ученые лаборатории знаменитой американской фирмы «Дженерал Электрик» получили черные кристаллики искусственных алмазов массой 0,05 г при экстремальных условиях: давлении 100 000 атм и температуре 2600 °С. Такие алмазы стоили в сотни раз дороже природных. Но уже в течение 10 лет были разработаны технологии, позволяющие получить в одной камере за несколько минут 20 и более граммов алмазов. Современное производство искусственных алмазов основано на их получении из графита не только при сверхвысоких, но и при низких давлениях. Такие алмазы сравнительно дешевы, однако преимущественно используются в технических целях: металлургии и машиностроении, радиоэлектронике и приборостроении, геологоразведке и горной промышленности.

В истории химии яркий след оставила аллотропия фосфора. Для его наиболее известных модификаций взаимопревращения отражает следующая схема:



Впервые превращение белого фосфора в красный наблюдал немецкий алхимик Г. Брандт в 1669 г., пытаясь получить так называемый философский камень прокаливанием сухого остатка мочи. Он выделил светящиеся белые кристаллики вещества, названного им фосфором (греч. *phos-*, *phoros* — несущий свет) (рис. 1.2).

Трагическим исходом для некоторых экспедиций покорителей полярных (арктической и антарктической) «шапок» Земли явился тот факт, что исследователи не учли взаимопревращение аллотропных модификаций олова:



Белое олово — это мягкий пластичный металл, с которым мы чаще всего и сталкиваемся. Однако при понижении температуры оно может превращаться в серое олово — порошок со всеми свойствами неметаллов. Этот процесс катализируется самим серым оловом: достаточно появиться всего лишь одной пылинке серого олова, как начинается процесс, который уже невозможно остановить. При этом изделие из белого блестящего металла превращается в серый невзрачный порошок. Такой процесс носит образное название «оловянной чумы». Именно она и стала причиной гибели экспедиции Р. Скотта, пытавшегося в 1912 г. покорить Южный полюс. Экспедиция Р. Скотта использовала для хранения продуктов и керосина железные канистры, запаянные оловом. На сильном морозе оловянный припой канистр рассыпался, и экспедиция осталась без топлива.

Для многих других химических элементов также характерно явление аллотропии. Например, кислород образует две модификации — кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ . Этот процесс происходит в природе при грозах. Впечатленные этими природными явлениями поэты нередко допускают химические неточности типа: «В воздухе пахло грозой». А пахнет-то не грозой, а образующимся в результате ее озоном (греч. *ὄζῶν* — пахнущий).

Озон содержится в верхних слоях атмосферы и интенсивно поглощает коротковолновые ультрафиолетовые лучи длиной волны менее 0,29 нм. Таким образом, озон атмосферы защищает жизнь на Земле от коротковолновых лучей. Вместе с тем он

пропускает инфракрасное излучение Солнца, но благодаря содержащемуся в атмосфере озону, углекислому газу и водяному пару она непрозрачна для инфракрасного излучения Земли. Если бы эти газы не содержались в атмосфере, Земля превратилась бы в безжизненный шар, средняя температура на поверхности которого была бы  $-23^\circ\text{C}$ , в то время как фактически она равна  $+14,8^\circ\text{C}$ .

Перед человечеством стоит насущная задача — сохранить этот жизнеобеспечивающий экран от разрушения, так как с космических спутников приходят тревожные данные об уменьшении толщины озонового слоя атмосферы — так называемых озоновых дырах (цв. вклейка, рис. 1).

Озоновый щит планеты разрушается оксидами азота, соединениями хлора и фтора, попадающими в атмосферу в результате распада фреонов — веществ, которые широко применяют в холодильной и парфюмерно-косметической промышленности. В настоящее время принята международная программа, согласно которой фреоны заменяют на другие, менее разрушительные для озонового щита хладагенты.

Озон и кислород будучи простыми веществами, образованными одним элементом, тем не менее обладают разными свойствами. Кислород не имеет запаха, а озон пахнет свежестью. Озон в отличие от кислорода бактерициден; это свойство используют для обеззараживания питьевой воды (озонирование воды гораздо безопаснее для здоровья человека, чем хлорирование).

Озон — гораздо более сильный окислитель, чем кислород, поэтому он энергично обесцвечивает краски, окисляет серебро, разрушает органические соединения. Последнее свойство позволяет использовать его для устранения неприятных запахов, т.е. дезодорирования продуктов питания.

Аллотропия является одним из факторов, обуславливающих многообразие веществ. Это явление вызывается двумя основными причинами:

- 1) переходом количественных изменений в качественные, в чем нетрудно убедиться на примере аллотропии кислорода;
- 2) различным кристаллическим строением аллотропных модификаций; например, все модификации углерода имеют атомную кристаллическую решетку, но у алмаза она объемная тетраэдрическая, а у графита слоистая, потому так непохожи свойства алмаза и графита (цв. вклейка, рис. 2).

- ?
1. Что является предметом изучения химии? Дайте определение понятия «вещество». Как соотносятся понятия «вещество» и «материя»?
  2. Какие частицы называют атомами, молекулами?
  3. Дайте определение понятия «химический элемент».



Рис. 1.2. Репродукция картины Дж. Райта «Алхимик Г. Брандт открывает фосфор»

4. Какие вещества называют простыми?
5. Охарактеризуйте явление аллотропии. Какие причины его вызывают?
6. Дайте определение понятия «аллотропные видоизменения». Приведите примеры модификаций кислорода; сравните их. Укажите причину, которая вызывает аллотропию этого элемента.
7. В чем состоит биологическая роль озона? Предложите пути сохранения озонового слоя планеты Земля.
8. Расскажите об аллотропии углерода. Сравните аллотропные модификации углерода, укажите основные области их применения.
9. Какой период в химии называют алхимией? Что такое «философский камень»? Какие свойства ему приписывали? Какая аллотропная модификация фосфора была открыта Г. Брандом? Сравните свойства этой модификации с другой, известной вам из школьной программы.
10. Объясните, каким образом аллотропия олова свидетельствует об относительности деления химических элементов и простых веществ на металлы и неметаллы.

## 1.2. Состав вещества. Химические формулы.

### Измерение вещества

Простые вещества — это вещества, образованные одним химическим элементом. Однако гораздо больше веществ сложных.

\* Вещества, построенные двумя и более химическими элементами, называют **сложными**.

Различают качественный и количественный состав веществ.

\* **Качественный состав** — это совокупность химических элементов и (или) атомных группировок, составляющих данное химическое вещество.

\* **Количественный состав** — это показатели, характеризующие количество или число атомов того или иного химического элемента и (или) атомных группировок, образующих данное химическое вещество.

Состав веществ отображают посредством химической символики.

По предложению Й. Я. Берцелиуса элементы принято обозначать первой или первой и одной из последующих букв латинских названий элементов.

\* **Химические знаки**, или **символы**, несут значительную информацию; они обозначают название элемента, один атом его, один моль атомов этого элемента.

\* **Химические формулы** — это способ отражения химического состава вещества.

Как и химический знак, химическая формула несет немалую информацию. Она обозначает название вещества, одну молекулу его, один моль этого вещества. По химической формуле также

можно определить качественный состав вещества, число атомов и количество вещества каждого элемента в 1 моле вещества, его относительную молекулярную и молярную массы.

Широко используют несколько видов химических формул.

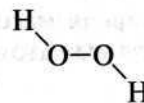
1. **Простейшая (эмпирическая) формула** показывает качественный состав и соотношения, в которых находятся частицы, образующие данное вещество: атомы, ионы, группы атомов. Например, простейшая формула пероксида водорода —  $\text{HO}$ .

2. **Молекулярная (истинная) формула** отражает качественный состав и число составляющих вещество частиц (например, для пероксида водорода —  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), но не показывает порядок связей частиц в веществе, т. е. его структуру.

3. **Графическая формула** отражает порядок соединения частиц, т. е. связи между ними, но не дает представления об их пространственном расположении:



4. **Структурная формула** отражает пространственное расположение частиц, т. е. геометрическую форму молекулы:



Кроме формул для наглядности нередко используют модели атомов и молекул простых и сложных веществ (рис. 1.3).

Массы атомов и молекул, из которых построены вещества, чрезвычайно малы. Однако современные методы исследования позволяют определять их с большой точностью. Например, масса атома углерода  $^{12}\text{C}$  равна  $1,993 \cdot 10^{-26}$  кг, масса атома кислорода изотопа  $^{16}\text{O}$  составляет  $2,667 \cdot 10^{-26}$  кг, а масса самого легкого атома — водорода  $^1\text{H}$  равна  $1,674 \cdot 10^{-27}$  кг.

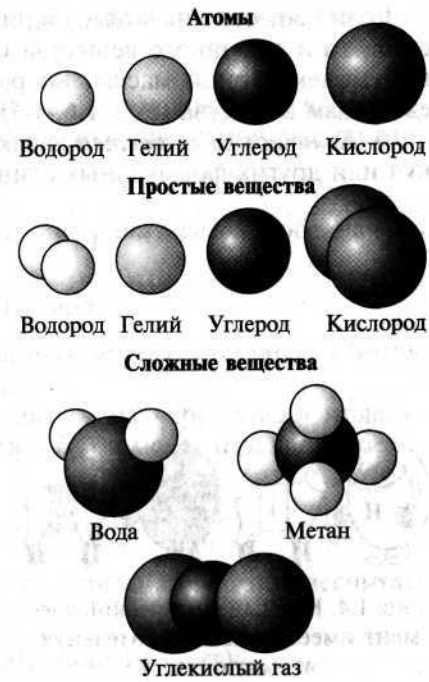


Рис. 1.3. Модели атомов и молекул простых и сложных веществ

Выражать массу атомов с помощью общепринятых единиц массы — килограммов, граммов и даже миллиграммов — неудобно ввиду их очень малых значений. Поэтому в химии традиционно используют не абсолютные, а относительные значения масс.

В 1961 г. в химии и физике была принята единая *углеродная атомная единица массы*, представляющая собой  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ :  $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ .

- ! **Относительная атомная масса ( $A_r$ )** химического элемента —
- это величина, показывающая отношение средней массы атома природной изотопной смеси элемента к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .

Относительная атомная масса — одна из основных характеристик химического элемента (рис. 1.4).

Относительная атомная масса самого легкого изотопа самого легкого химического элемента водорода равна 1. Поэтому относительные атомные массы других элементов можно сравнивать с относительной атомной массой водорода (рис. 1.5).

- ! **Относительная молекулярная масса ( $M_r$ )** равна сумме относительных атомных масс всех атомов, образующих молекулу вещества.

Если вещество не молекулярного, а, например, ионного строения, то и для такого вещества используют понятие относительной молекулярной массы, но рассчитывают ее по формульным единицам вещества (рис. 1.6, 1.7).

\* **Количество вещества** характеризуют числом атомов, молекул или других формульных единиц данного вещества.

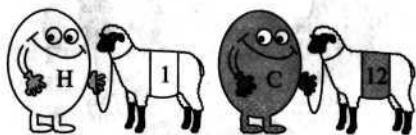


Рис. 1.4. Каждый химический элемент имеет свою относительную атомную массу

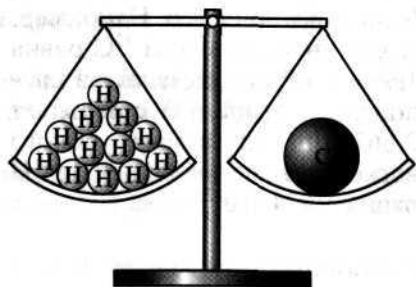


Рис. 1.5. Атом углерода в 12 раз тяжелее атома водорода  $^1\text{H}$

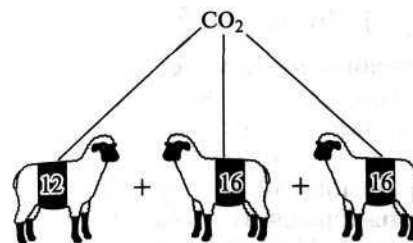


Рис. 1.6. Так рассчитывают относительную молекулярную массу углекислого газа

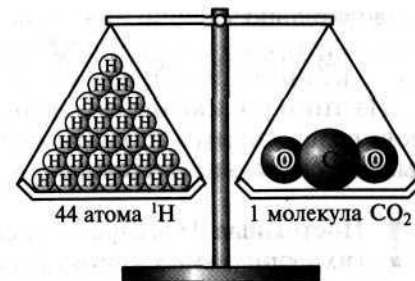


Рис. 1.7. Молекула углекислого газа в 44 раза тяжелее атома водорода  $^1\text{H}$

Так как вещество состоит из огромного числа частиц, то количество вещества удобно измерять в крупных единицах измерения, содержащих большое число частиц.

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

- ! **Моль** — это количество вещества, содержащее столько же его формульных единиц, сколько атомов содержат 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Для нахождения 1 моля вещества можно руководствоваться несложным правилом.

- ! **Моль** — это количество вещества, масса которого, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе.

\* Массу одного моля называют **молярной массой** и обозначают латинской буквой  $M$ :

$$M = M_r \cdot 1 \text{ г/моль.}$$

Единицами измерения молярной массы являются г/моль, кг/кмоль, кг/моль или мг/ммоль.

Молярная масса может быть выражена через число молекул или атомов в одном моле вещества ( $N_A$ ) и массу отдельной молекулы или атома ( $m_a$ ):

$$M = m_a N_A.$$

Массу молекулы или атома в килограммах можно рассчитать по уравнению

$$m_a = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (кг);}$$



следовательно

$$M \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)} = N_A \text{ (моль}^{-1}\text{)} \cdot M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (кг)}.$$

Из этого выражения можно определить число молекул или атомов, содержащихся в одном моле любого вещества, которое называют постоянной Авогадро.

! **Постоянная Авогадро** — число атомов или молекул (или других формульных единиц), содержащихся в 1 моле вещества; обозначается  $N_A$  и всегда равна  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>).

Количество вещества ( $n$  или  $\nu$ ) измеряют в молях, киломолях или миллимолях. Количество вещества показывает отношение массы вещества к его молярной массе; числа молекул, атомов или формульных единиц к числу Авогадро; объема газа при нормальных условиях (н.у.) к молярному объему:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}.$$

- ? 1. Какое вещество называют сложным?  
2. Какую информацию можно получить, анализируя качественный и количественный состав вещества?  
3. Что показывает химическая формула?  
4. Дайте определения понятий: «относительная атомная масса химического элемента», «относительная молекулярная масса вещества».  
5. Какие виды химических формул вы знаете?  
6. Укажите простые и сложные вещества из следующего списка: сера, серная кислота, графит, углекислый газ, аммиак, озон, пероксид водорода, вода, кислород, алмаз, белое олово, сахар, поваренная соль.  
7. Найдите относительную молекулярную массу веществ:  $O_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $C_6H_{12}O_6$ .  
8. Рассчитайте относительную молекулярную массу медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и кристаллической соды  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ .  
9. Дайте определение понятия «количество вещества». Назовите единицы измерения количества вещества.  
10. Чем отличается относительная молекулярная масса вещества от молярной массы? Найдите молярную массу азотной кислоты, гидроксида натрия, сульфата алюминия.  
11. Сколько молекул содержится в 32 г сернистого газа  $SO_2$ ?

### 1.3. Основные законы химии

Рассмотрим наиболее часто применяемые в химической практике основополагающие законы.

**Закон сохранения массы.** В химических процессах проявляется частный случай закона сохранения материи — закон сохранения массы, открытый М. В. Ломоносовым и сформулированный А. Лавуазье.

|| **Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе образующихся продуктов.**

Этот закон является одним из основных стехиометрических законов химии.

\* **Стехиометрия** — раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные соотношения между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление уравнений химических реакций.

**Закон постоянства состава веществ.** Сформулированный в 1799 г. Ж.-Л. Прустом закон устанавливает:

|| **Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.**

Однако уже в начале XIX в. К. Бертолле показал, что элементы могут соединяться друг с другом в разных соотношениях в зависимости от массы реагирующих веществ. Получены многочисленные соединения переменного состава: оксиды, гидриды, карбиды, вещества с ионной химической связью. Стало очевидным, что закон постоянства состава веществ справедлив только для молекулярных соединений, т. е. соединений с ковалентной связью (жидких и газообразных веществ).



Михаил Васильевич Ломоносов  
(1711—1765)



Антуан Лавуазье  
(1743—1794)

\* Вещества постоянного состава называют *дальтонидами* в честь английского физика и химика Дж. Дальтона, а вещества переменного состава — *бертоллидами* в честь французского химика К. Л. Бертолле.

Современная формулировка закона постоянства состава веществ утверждает:

**Состав соединений молекулярной структуры является постоянным независимо от способа их получения. Состав соединений с немолекулярной структурой (атомной, ионной и металлической кристаллической решеткой) не является постоянным и зависит от способа получения.**

**Закон Авогадро.** В 1811 г. итальянский физикохимик А. Авогадро в результате проведения многочисленных экспериментов сформулировал закон:

**В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Важны два следствия из закона Авогадро.

1. Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем. Этот объем, называемый *молярным*, при нормальных условиях (давлении  $p_0 = 101\,325$  Па и абсолютной температуре  $T_0 = 273,15$  К) равен 22,4 л:

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль или } 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

2. Массы двух разных газов, занимающих одинаковые объемы при одинаковых условиях, относятся между собой как их молярные массы.

\* Отношение масс двух газов, занимающих равные объемы при одинаковых условиях, называют *относительной плотностью* одного газа по другому и обозначают буквой  $D$ .

Для расчета проще всего использовать молярные массы газов:

$$D = M_1/M_2.$$

Например, плотность газа по водороду рассчитывают по формуле

$$D_{\text{H}_2} = M/2,$$

плотность газа по воздуху — по формуле

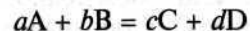
$$D_{\text{возд}} = M/29.$$

**Закон объемных отношений газов.** Закон Авогадро позволил объяснить и *правило Гей-Люссака* (1808):

**Объемы газов, участвующих в реакции, относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты.**

Это правило также иногда называют *законом объемных отношений газов* и используют для расчетов концентраций газообразных участников реакции.

Например, некоторая химическая реакция описывается уравнением



В том случае, если вещества А и В представляют собой газы, математическое выражение закона Гей-Люссака имеет вид

$$V_A : V_B = a : b.$$

**Уравнение состояния идеального газа.** На основании газовых законов Бойля—Мариотта, Шарля, Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро можно вывести уравнение состояния идеального газа, т. е. такого газа, в котором частицы (атомы или молекулы) не взаимодействуют друг с другом. Это уравнение называют *уравнением Менделеева—Клапейрона*, или *уравнением состояния идеального газа*:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \text{ или } pV = nRT,$$

где  $n$  — количество вещества газа, число молей;  $R$  — универсальная газовая постоянная, числовое значение которой зависит от единиц, в которых измеряют давление и объем; например:

$$R = 62\,360 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{мл}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

?

1. Сформулируйте закон сохранения массы веществ.
2. Сформулируйте закон постоянства состава веществ. Является ли этот закон универсальным для всех веществ? Почему?
3. Сформулируйте закон Авогадро. Какие следствия из этого закона имеют важное значение для химических расчетов?
4. Сформулируйте объединенный газовый закон Менделеева—Клапейрона. Какое значение он имеет для химических расчетов?
5. Какую массу будут иметь 5,6 л (н. у.) углекислого газа? Сколько молекул содержит этот объем газа?
6. Какой объем займут при нормальных условиях 128 г сернистого газа? Сколько молекул будет содержать сернистый газ такой массы?
7. Найдите массу кислорода, содержащегося в баллоне объемом 50 л при температуре 25 °С и давлении 790 кПа.
8. Рассчитайте относительную плотность по водороду следующих газов: сероводорода, хлора, аммиака, озона, метана.
9. При нормальных условиях 22,4 л чистого воздуха имеют массу 29 г. Эта масса условно считается средней молярной массой воздуха. Рассчи-

тайте относительную плотность по воздуху следующих газов: водорода, азота, угарного газа CO, пропана C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бутана C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

10. Какой объем аммиака можно получить из 100 м<sup>3</sup> азота согласно уравнению реакции: 3H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = 2NH<sub>3</sub>?

#### 1.4. Понятие «доля» и его использование в химии

Химическая формула, или формульная единица, вещества несет немалую информацию. Она обозначает: конкретное химическое вещество, его название; одну молекулу; один моль вещества. По химической формуле также можно определить: качественный состав (из каких элементов состоит данное вещество); количественный состав (число атомов каждого элемента в молекуле или количество вещества каждого элемента в одном моле вещества); относительную молекулярную массу и молярную массу вещества.

Например, химическая формула H<sub>2</sub>O показывает:

- это вещество — вода;
- 1 молекулу или 1 моль воды;
- вода — это сложное вещество, образованное двумя химическими элементами — кислородом и водородом;
- в молекуле воды содержится 1 атом кислорода и 2 атома водорода; 1 моль воды содержит 1 моль атомов кислорода и 2 моля атомов водорода;
- $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль.

Химическая формула позволяет рассчитать массовую долю ( $\omega$ ) каждого элемента в сложном веществе. Для нашего примера:

$$\omega(\text{O}) = \frac{16}{18} = 0,8889, \text{ или } 88,89\%;$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{2}{18} = 0,1111, \text{ или } 11,11\%;$$

массовую долю водорода можно также найти как разность:  $\omega(\text{H}) = 100 - 88,89 = 11,11\%$ .

Зная массовые доли элементов в сложном веществе, можно решить обратную задачу — вывести молекулярную формулу этого вещества. Такая задача решается по *алгоритму*.

1. Обозначить химическую формулу вещества с помощью индексов  $x, y, z, \dots$  по числу элементов в молекуле.

2. Если в условии не дана массовая доля одного из элементов, вычислить ее как разность суммарной массовой доли (100%) и массовых долей всех остальных элементов.

3. Найти отношение индексов  $x:y:z: \dots$  как отношение частных от деления массовой доли элементов на их относительную атомную массу.

4. Привести частные от деления к отношению целых чисел.

5. Определить простейшую формулу вещества.

В задачах на вывод формул, например органических веществ, часто требуется сравнить относительную молекулярную массу простейшей формулы с истинной относительной молекулярной массой, найденной по условию задачи (чаще всего по плотности по воздуху или по водороду). Отношение этих масс дает число, на которое надо умножить индексы простейшей формулы.

**Задача.** Углеводород, плотность паров которого по водороду равна 15, содержит 80% углерода. Найдите его молекулярную формулу.

*Дано:*  $\omega(\text{C}) = 80\%$ ;  $D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 15$ .

*Найти:* C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> — ?

*Решение.* 1. Обозначим формулу углеводорода C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

2. Вычислим массовую долю водорода в соединении:

$$\omega(\text{H}) = 100\% - \omega(\text{C}) = 100\% - 80\% = 20\%.$$

3. Найдем отношение индексов  $x:y$ :

$$x:y = \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} = \frac{80}{12} : \frac{20}{1} = 6,67 : 20 = \frac{6,67}{6,67} : \frac{20,0}{6,67} = 1 : 3.$$

Простейшая формула соединения CH<sub>3</sub>.

4. Рассчитаем относительную молекулярную массу углеводорода:

$$M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 2D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \cdot 15 = 30.$$

5. Сравним ее с относительной молекулярной массой простейшей формулы:

$$M_r(\text{CH}_3) = 12 + 3 = 15;$$

$$\frac{M_r(\text{C}_x\text{H}_y)}{M_r(\text{CH}_3)} = \frac{30}{15} = 2.$$

Таким образом, число атомов обоих элементов в простейшей формуле надо увеличить в 2 раза. Истинная формула вещества C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

*Ответ:* C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> — этан.

Для того чтобы получить представление об элементном составе какого-либо объекта, приводят массовые доли элементов, образующих вещества, составляющие этот объект. Например, элементный состав человеческого тела и земной коры представлен на рис. 1.8, 1.9.

Аналогично массовой доле элемента можно определить и состав смеси. Массовую долю каждого  $i$ -го компонента смеси ( $\omega_i$ ) находят по формуле

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{\text{см}}} (\cdot 100\%),$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -го компонента, кг;  $m_{\text{см}}$  — масса смеси, кг.

Если смесь является газообразной, то говорят об объемной доле  $i$ -го компонента в газовой смеси ( $\varphi_i$ ) и рассчитывают ее аналогично:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_{\text{см}}} (\cdot 100\%),$$

где  $V_i$  — объем  $i$ -го компонента, л;  $V_{\text{см}}$  — объем смеси, л.

Например, состав природной смеси газообразных веществ — воздуха — представлен на рис. 1.10.

! **Доля** — это безразмерная величина, которая показывает отношение массы (объема) компонента смеси к общей массе (объему) смеси.

Доля всегда меньше единицы; чаще ее выражают в процентах, т. е. умножают долю на 100 %.

На практике часто приходится иметь дело с растворами веществ; в этом случае используют понятие массовая доля раство-



Рис. 1.8. Химический состав тела человека

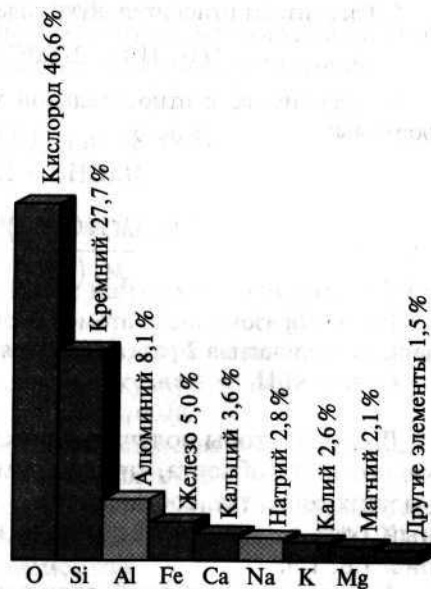


Рис. 1.9. Химический состав литосферы (земной коры)

ренного вещества ( $\omega_k$ ) как частный случай компонента смеси — раствора:

$$\omega_k = \frac{m_k}{m_p} (\cdot 100\%),$$

где  $m_k$  — масса растворенного вещества, кг;  $m_p$  — масса раствора, кг.

Еще одним частным случаем доли компонента в смеси является доля примесей ( $\omega_p$ ), содержащихся в образце вещества. В этом случае для нахождения доли чистого вещества ( $\omega_c$ ) нужно из единицы вычесть долю примесей:

$$\omega_c = 1 - \omega_p.$$

Разновидностью понятия «доля» в химии является массовая доля выхода продукта реакции.

\* **Массовая доля выхода продукта реакции** ( $\eta$ ) — это отношение массы продукта, полученного практически, к массе продукта, рассчитанной теоретически:

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

Рассмотрим решение некоторых типовых задач, имеющих практическое значение.

**Задача 1.** В состав сухой цементной смеси для штукатурных работ входят 25 % цемента и 75 % песка. Сколько килограммов каждого компонента нужно взять для приготовления 150 кг такой смеси?

Дано:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{ц}} &= 0,25 \\ \omega_{\text{п}} &= 0,75 \\ m_{\text{см}} &= 150 \text{ кг} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{ц}} &= m_{\text{см}} \omega_{\text{ц}} \\ m_{\text{п}} &= m_{\text{см}} \omega_{\text{п}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{ц}} &= 150 \text{ кг} \cdot 0,25 = 37,5 \text{ кг} \\ m_{\text{п}} &= 150 \text{ кг} \cdot 0,75 = 112,5 \text{ кг}, \\ \text{или } m_{\text{п}} &= 150 - 37,5 = 112,5 \text{ кг} \end{aligned}$$

Найти:

$$\begin{aligned} m_{\text{ц}} &= ? \\ m_{\text{п}} &= ? \end{aligned}$$

Ответ:  $m_{\text{ц}} = 37,5 \text{ кг}$ ;  $m_{\text{п}} = 112,5 \text{ кг}$ .

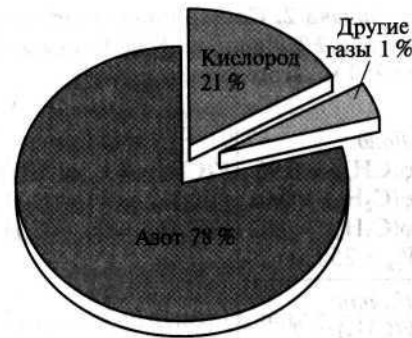


Рис. 1.10. Химический состав атмосферного воздуха

**Задача 2.** Состав природного газа (объемные доли): 95 % метана, 3 % этана и 2 % пропана. Какой объем каждого компонента можно получить из 250 м<sup>3</sup> этого газа?

<b>Дано:</b> $\varphi(\text{CH}_4) = 0,95$ $\varphi(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,03$ $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,02$ $V_{\text{см}} = 250 \text{ м}^3$	$V(\text{CH}_4) = V_{\text{см}}\varphi(\text{CH}_4)$ $V(\text{C}_2\text{H}_6) = V_{\text{см}}\varphi(\text{C}_2\text{H}_6)$ $V(\text{C}_3\text{H}_8) = V_{\text{см}}\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)$	$V(\text{CH}_4) = 250 \text{ м}^3 \cdot 0,95 = 237,5 \text{ м}^3$ $V(\text{C}_2\text{H}_6) = 250 \text{ м}^3 \cdot 0,03 = 7,5 \text{ м}^3$ $V(\text{C}_3\text{H}_8) = 250 \text{ м}^3 \cdot 0,02 = 5,0 \text{ м}^3$
<b>Найти:</b> $V(\text{CH}_4) = ?$ $V(\text{C}_2\text{H}_6) = ?$ $V(\text{C}_3\text{H}_8) = ?$		

**Ответ:**  $V(\text{CH}_4) = 237,5 \text{ м}^3$ ;  $V(\text{C}_2\text{H}_6) = 7,5 \text{ м}^3$ ;  $V(\text{C}_3\text{H}_8) = 5,0 \text{ м}^3$ .

**Задача 3.** Сколько граммов хлорида натрия и воды нужно взять, чтобы приготовить 600 г физиологического раствора, массовая доля соли в котором составляет 0,9 %?

<b>Дано:</b> $m_p = 600 \text{ г}$ $\omega(\text{NaCl}) = 0,009$	$m(\text{NaCl}) = m_p\omega(\text{NaCl})$ $m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{NaCl})$	$m(\text{NaCl}) = 600 \text{ г} \cdot 0,009 = 5,4 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 600 \text{ г} - 5,4 \text{ г} = 594,6 \text{ г}$
<b>Найти:</b> $m(\text{NaCl}) = ?$ $m(\text{H}_2\text{O}) = ?$		

**Ответ:**  $m(\text{NaCl}) = 5,4 \text{ г}$ ;  $m(\text{H}_2\text{O}) = 594,6 \text{ г}$ .

**Задача 4.** Какой объем воды необходимо добавить к 50 г уксусной эссенции, массовая доля уксусной кислоты в которой равна 70 %, чтобы приготовить 3%-й уксус?

<b>Дано:</b> $m_{p1} = 50 \text{ г}$ $\omega_{k1} = 0,7$ $\omega_{k2} = 0,03$	$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{p2} - m_{p1}$	$m_k = 50 \text{ г} \cdot 0,7 = 35 \text{ г}$ $m_{p2} = \frac{35 \text{ г}}{0,03} = 1170 \text{ г}$ $m(\text{H}_2\text{O}) = 1170 \text{ г} - 50 \text{ г} = 1120 \text{ г}$ $V(\text{H}_2\text{O}) = 1120 \text{ г} \cdot 1 \text{ г/мл} = 1120 \text{ мл}$
<b>Найти:</b> $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$	$m_{p2} = \frac{m_k}{\omega_{k2}}$ $m_k = m_{p1}\omega_{k1}$	

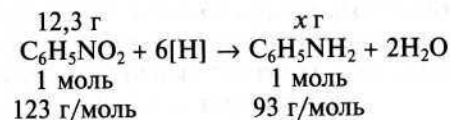
**Ответ:**  $V(\text{H}_2\text{O}) = 1120 \text{ мл}$ .

**Задача 5.** Сколько тонн железа можно получить из 2,5 т красного железняка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащего 20 % примесей?

<b>Дано:</b> $m_{\text{см}} = 2,5 \text{ т}$ $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,8$	$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3)\omega(\text{Fe})$ $\omega(\text{Fe}) = \frac{2A_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m_{\text{см}}\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,5 \text{ т} \cdot 0,8 = 2 \text{ т}$ $M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160$ $\omega(\text{Fe}) = \frac{112}{160} = 0,7$ $m(\text{Fe}) = 2 \text{ т} \cdot 0,7 = 1,4 \text{ т}$
<b>Найти:</b> $m(\text{Fe}) = ?$		

**Ответ:**  $m(\text{Fe}) = 1,4 \text{ т}$ .

**Задача 6.** При восстановлении 12,3 г нитробензола получили 6,5 г анилина. Рассчитайте массовую долю выхода продукта реакции от теоретически возможного.



<b>Дано:</b> $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 12,3 \text{ г}$ $m_{\text{практ}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 6,5 \text{ г}$	$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$ $n = \frac{m}{M}$	$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = \frac{12,3 \text{ г}}{123 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}$ $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,1 \text{ моль}$ $m_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,1 \text{ моль} \times 93 \text{ г/моль} = 9,3 \text{ г}$ $\eta = \frac{6,5 \text{ г}}{9,3 \text{ г}} = 0,699$ , или 69,9 %
<b>Найти:</b> $\eta = ?$		

**Ответ:**  $\eta(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 69,9 \%$ .

- ?**
1. Как рассчитать массовую долю элемента в сложном веществе?
  2. Как рассчитать массовую (объемную) долю компонента смеси?
  3. Как определить долю примесей? Как найти массу (объем) основного вещества в этом случае?
  4. Не проводя расчет, укажите, в каком из оксидов: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — содержание железа выше. Ответ подтвердите расчетами.
  5. Рассчитайте массовые доли элементов для каждого из веществ: сульфат меди(II), нитрат железа(III), фосфат кальция.
  6. К 120 г 60%-го раствора этилового спирта добавили 40 г безводного этилового спирта. Найдите массовую долю этилового спирта в полученном растворе.
  7. Из 280 г 15%-го раствора нитрата калия выпарили 120 мл воды. Какой стала массовая доля соли в полученном растворе?

8. Золото пробы 585 содержит 41,5% меди. Сколько чистого золота содержит кольцо этой пробы массой 2,8 г?

9. Какой объем кислорода может быть получен из 450 м<sup>3</sup> воздуха (н. у.), если объемная доля его равна 21%?

10. Массовая доля азота в одном из его оксидов составляет 30,4%, плотность этого оксида по воздуху 3,17. Выведите молекулярную формулу этого оксида.

11. Какой объем (н. у.) оксида серы(IV) может быть получен при сжигании 160 г серы, содержащей 25% примесей, если выход сернистого газа составляет 95% от теоретически возможного.

12. В 250 мл воды растворили 67,2 л (н. у.) хлороводорода. Какова массовая доля соляной кислоты в полученном растворе?

## Глава 2

# ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА В СВЕТЕ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

### 2.1. Основные сведения о строении атома

В результате химических реакций атомы не разрушаются, а лишь перегруппировываются: из атомов исходных веществ образуются новые комбинации тех же атомов, но уже в составе продуктов реакции. Иными словами, в химических реакциях атомы выступают как химически неделимые частицы, что отражает и само название «атом» (греч. *atomos* — неделимый).

Однако явления фотоэффекта, радиоактивности, электролиза и ряд других заставили физиков рассматривать атом как сложную частицу. Эволюцию представлений о строении атома можно условно представить в виде схемы, приведенной на рис. 2.1.

В 1904 г. в работе «О структуре атома» Дж. Томсон дал описание своей модели, получившей образное название *модели «пудинга с изюмом»*. Согласно этой модели атом подобен сферическому пудингу (или булочке с изюмом) с положительным зарядом. Внутри сферы (пудинга) вкраплены отрицательно заряженные «изюми-

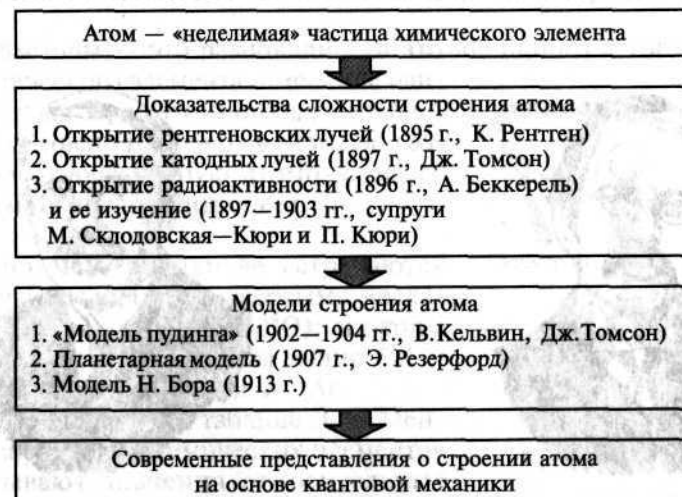


Рис. 2.1. Развитие представлений о строении атома

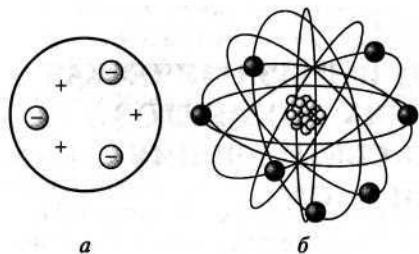


Рис. 2.2. Модели строения атома Томсона (а) и Резерфорда (б)

согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра и электронов, движущихся вокруг ядра по замкнутым орбитам подобно движению планет вокруг Солнца, не смогла объяснить излучение и поглощение энергии атомом.

**Квантовая модель** Н. Бора основана на постулатах, которые внесли в планетарную модель атома Э. Резерфорда квантовые представления.

**Первый постулат.** Электрон движется вокруг ядра по строго определенным замкнутым стационарным орбитам в соответствии с «разрешенными» значениями энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . При этом энергия не поглощается и не излучается.

**Второй постулат.** Электрон переходит из одного разрешенного энергетического состояния в другое, что сопровождается излучением или поглощением кванта энергии.

Н. Бор внес квантовые представления в строение атома, но использовал при этом традиционные классические понятия ме-

ны» — электроны. Электроны совершают колебательные движения, благодаря которым атом излучает электромагнитную энергию. В целом атом электронейтрален (рис. 2.2, а).

Модель атома Дж. Томсона не была подтверждена экспериментальными фактами и осталась гипотезой.

**Планетарная модель** атома Э. Резерфорда (рис. 2.2, б), со-

ханики, рассматривая *электрон* как частицу, движущуюся со строго определенными скоростями по строго определенным траекториям.

Теория Н. Бора была построена на противоречиях.

В 1932 г. была разработана протонно-нейтронная теория ядра, согласно которой ядра атомов состоят из протонов и нейтронов (рис. 2.3).



Нильс Бор (1885—1962)

! **Атом** — это электронейтральная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра, образованного протонами и нейтронами, и электронов.

Практически вся масса атома сосредоточена в его ядре, т. е. представляет собой сумму масс протонов и нейтронов (рис. 2.4).

Атомное ядро каждого химического элемента характеризуется строго определенным, данным природой числом протонов в нем (порядковым номером в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева). А вот число нейтронов в атоме одного и того же элемента может быть разным. Следовательно, разными будут и относительные атомные массы таких разновидностей атомов химического элемента. Такие разновидности атомов, как вы знаете, называют *изотопами*.

! **Изотопы** — это разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд атомного ядра (одинаковое число протонов в нем), но разную относительную атомную массу (разное число нейтронов).

Например, в природе встречаются изотопы кислорода с массовыми числами 16, 17, 18 ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ); изотопы хлора  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ ; изотопы калия  $^{39}\text{K}$  и  $^{40}\text{K}$ , изотопы аргона  $^{39}\text{Ar}$  и  $^{40}\text{Ar}$ .

В Периодической таблице Д. И. Менделеева у знаков химических элементов записывают значения относительных атомных масс их природной изотопной смеси.

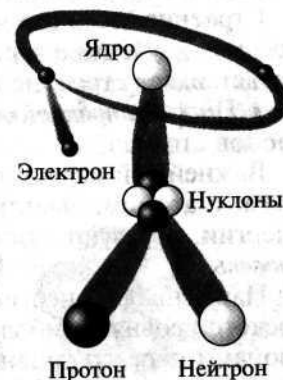


Рис. 2.3. Схема строения атома



Джозеф Томсон (1856—1940)



Эрнест Резерфорд (1871—1937)



Рис. 2.4. Содержание протонов и нейтронов в ядрах атомов первых 20 элементов Периодической системы

*Квантовая механика* характеризует частицы микромира: элементарные частицы (протоны, нейтроны, электроны), а также построенные из них атомные ядра, атомы и молекулы — как объекты с двойственной природой, т.е. рассматривает их и как частицы, и как волны. Такие двойственные свойства частиц микромира называют *корпускулярно-волновым дуализмом*.

Строение атомного ядра и изменения, происходящие с ним, — предмет изучения ядерной физики. Для химии большой интерес представляет строение электронной оболочки атома.

\* Под *электронной оболочкой* понимают совокупность всех электронов атома.

Важнейшей характеристикой электрона является энергия его связи с атомом. Электроны, обладающие близкими значениями энергии, образуют единый *электронный слой*, или *энергетический уровень*.

Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня, наиболее близкого к ядру. По сравнению с электронами первого уровня электроны последующих уровней будут характеризоваться большим запасом энергии. Следовательно, наименее прочно связаны с ядром атома электроны внешнего уровня.

Число энергетических уровней (электронных слоев) в атоме равно номеру периода в Периодической таблице Д. И. Менделеева, которому принадлежит химический элемент: у атомов элементов первого периода — один уровень, второго периода — два уровня, седьмого периода — семь уровней.

Электрон в атоме не имеет траектории движения, т.е. можно говорить лишь о *вероятности* нахождения его в пространстве вокруг ядра. Он может находиться в любой части пространства, окружающего ядро, и совокупность различных положений его рассматривают как *электронное облако* с определенной плотностью отрицательного заряда.

- ! Пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют **орбиталью**, или **электронным облаком**.

Существуют четыре типа орбиталей; их обозначают латинскими буквами: *s*, *p*, *d*, *f*. *s*-Орбитали имеют сферическую форму, *p*-орбитали — форму гантели или объемной восьмерки, *d*-орбитали — форму листа клевера, *f*-орбитали — форму шестилепесткового цветка (рис. 2.5).

В атомах химических элементов первый уровень составляет одна *s*-орбиталь, на которой находятся два *s*-электрона. Второго энергетического уровня также содержит *s*-орбиталь, но большего размера, так как запас энергии электронов на ней выше, чем у электронов первого уровня. Кроме того, на втором уровне будут содержаться также три *p*-орбитали. Это гантелеобразные орбитали одного размера, которые взаимно перпендикулярны подобно осям координат *x*, *y*, *z*. Третий энергетический уровень помимо одной *s*- и трех *p*-орбиталей содержит еще и пять *d*-орбиталей. Четвертый энергетический уровень дополнительно к одной *s*-, трем *p*- и пяти *d*-орбиталям содержит также семь *f*-орбиталей.

Каждую орбиталь могут занимать два электрона. Следовательно, максимальное число электронов, которые могут находиться на первом уровне, равно 2; на втором — 8 (два на одной *s*-орбитали и шесть на трех *p*-орбитальных); на третьем — 18 (два на *s*-, шесть

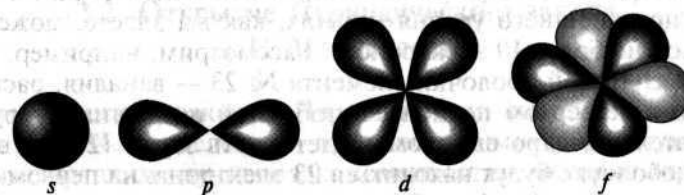


Рис. 2.5. Форма *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталей



на  $p$ - и десять на пяти  $d$ -орбиталях); на четвертом — 32 (два на  $s$ -, шесть на  $p$ -, десять — на  $d$ - и четырнадцать на семи  $f$ -орбиталях).

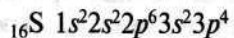
Атомы элементов одного периода Периодической таблицы Д. И. Менделеева отличаются тем, что заряды их ядер возрастают на единицу (в ядре на один протон становится больше), а, следовательно, на электронной оболочке становится на один электрон больше по сравнению с атомом предыдущего элемента.

В зависимости от того, на какую орбиталь отправился последний электрон, химические элементы можно разделить на семейства (блоки):  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  (цв. вклейка, рис. 3).

К  $s$ -элементам относят элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, а также гелий; к  $p$ -элементам — элементы главных подгрупп III—VII групп; к  $d$ -элементам — элементы побочных подгрупп I—VIII групп; к  $f$ -элементам — лантаноиды и актиноиды.

Принадлежность химического элемента тому или иному электронному семейству можно определить по так называемой *электронной конфигурации (электронной формуле)*, которая показывает расположение электронов на энергетических уровнях и орбиталях атомов. Записать такую формулу можно с помощью Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

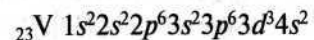
Для элементов малых периодов, состоящих только из элементов главных подгрупп, это не составляет труда. Например, сера — элемент № 16 главной подгруппы VI группы. Следовательно, ядро ее атома будет иметь заряд +16, на электронной оболочке будут располагаться 16 электронов: на первом уровне — два электрона (на  $1s$ -орбиталях), на втором уровне — восемь электронов (два на  $2s$ -орбиталях и шесть на  $2p$ -орбиталях), на третьем — шесть электронов в полном соответствии с номером группы (два на  $3s$ -орбиталях и оставшиеся четыре — на  $3p$ -орбиталях); отсюда и электронная конфигурация:



Таким образом сера — это  $p$ -элемент.

Для элементов побочных подгрупп следует учитывать тот факт, что у атомов этих элементов строится не внешний уровень (на нем, как правило, будут располагаться два  $s$ -электрона), а  $d$ -орбитали предвнешнего уровня (на них, как вы знаете, может поместиться не более 10 электронов). Рассмотрим, например, строение электронной оболочки элемента № 23 — ванадия, расположенного в четвертом периоде, в побочной подгруппе V группы. Следовательно, ядро его атома будет иметь заряд +23, на электронной оболочке будут находиться 23 электрона: на первом уровне — 2 электрона (на  $1s$ -орбиталях), на втором уровне — 8 электронов (два на  $2s$ -орбиталях и шесть на  $2p$ -орбиталях), на внешнем

четвертом — два  $s$ -электрона, как у элемента побочной подгруппы, и остальные одиннадцать электронов — на третьем уровне (два на  $3s$ -орбиталях, шесть на  $3p$ -орбиталях и оставшиеся три — на  $3d$ -орбиталях); отсюда и электронная конфигурация:



Таким образом, ванадий — это  $d$ -элемент, так как последний электрон в его атоме отправился на  $3d$ -орбиталь.

? 1. Какие явления доказывают сложность строения атома?  
2. Какие модели строения атома вы знаете? В чем их достоинства и недостатки?

3. Из курса физики вспомните, каким образом физические явления: интерференция и дифракция, доказывают двойственную природу частиц микромира.

4. Как устроено атомное ядро? Что такое изотопы? Напишите символы изотопов хлора, калия и аргона. Почему свойства разных изотопов одного и того же элемента идентичны, хотя их относительная атомная масса различна?

5. Как построена электронная оболочка атома? Что такое энергетический уровень (электронный слой) атома? Что представляет собой электронная орбиталь? Какие орбитали вам известны?

6. На что указывают номер периода и номер группы в таблице Д. И. Менделеева?

7. Как заполняются энергетические уровни и электронные орбитали у атомов химических элементов главных и побочных подгрупп Периодической таблицы Д. И. Менделеева? В чем их сходство и различие?

8. Напишите электронные конфигурации атомов элементов, имеющих порядковые номера 6, 15, 20, 25. К каким электронным семействам относят эти элементы?

9. Сколько протонов и нейтронов содержат ядра атомов изотопов кислорода  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{17}\text{O}$ ,  ${}^{18}\text{O}$ ?

10. Относительная атомная масса хлора равна 35,45. Зная, что природный хлор представляет собой смесь двух изотопов  ${}^{35}\text{Cl}$  и  ${}^{37}\text{Cl}$ , рассчитайте массовую долю каждого из них.

## 2.2. Открытие Периодического закона Д. И. Менделеевым

Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева — это основа химической науки. Они относятся к таким научным закономерностям, которые отражают явления, реально существующие в природе, и поэтому никогда не потеряют своего значения.

## Предпосылки открытия Периодического закона

Открытию Периодического закона предшествовало накопление знаний о веществах и их свойствах. По мере открытия новых химических элементов, изучения состава и свойств их соединений появлялись первые попытки классифицировать элементы по каким-либо признакам.

Выдающийся шведский химик Й. Я. Берцелиус разделил все элементы на металлы и неметаллы на основании различий в свойствах образованных ими простых веществ и соединений (металлам соответствуют основные оксиды и основания, неметаллам — кислотные оксиды и кислоты).

В 1816 г. немецкий химик И. В. Деберейнер обнаружил сходство в тройках элементов, которые он назвал *триадами*. Действительно, похожими свойствами обладают литий, натрий и калий; сера, селен и теллур; хлор, бром и иод; кальций, стронций и барий. Более того, относительная атомная масса среднего элемента в триаде приблизительно равнялась среднему арифметическому относительных атомных масс крайних элементов, например:

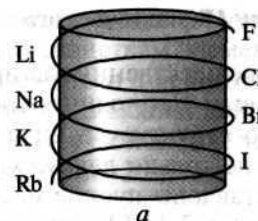
$$A_r(\text{Na}) = \frac{A_r(\text{Li}) + A_r(\text{K})}{2} = \frac{7 + 39}{2} = 23.$$

В 1862 г. профессор Парижской высшей школы А. Шанкуртуа попробовал расположить химические элементы в порядке возрастания их атомных масс *по спирали* на поверхности воображаемого цилиндра (рис. 2.6, а). Оказалось, что для элементов, находящихся друг под другом, характерно определенное сходство в химических свойствах.

В 1865 г. английский химик Д. Ньюлендс расположил известные к тому времени элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил поразительное сходство между каждым восьмым элементом подобно строению музыкальной октавы, состоящей из восьми звуков. Свое открытие Д. Ньюлендс назвал *законом октав* (рис. 2.6, б).

Одной из предпосылок открытия Периодического закона послужили решения Международного съезда химиков в немецком городе Карлсруэ в 1860 г. На съезде окончательно утвердилось атомно-молекулярное учение, были приняты первые единые определения понятий молекулы и атома, а также атомного веса (в современном понимании — относительной атомной массы). Именно это понятие как неизменную характеристику атомов химических элементов Д. И. Менделеев положил в основу своей классификации.

В общей сложности до Д. И. Менделеева было предпринято более 50 попыток классифицировать химические элементы. Многие ученые пытались выявить взаимосвязь между атомными массами



H	1	F	8	Cl	15	Co	22	Br	29	Pd	36	J	42	Pt	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	53
G	3	Mg	10	Ca	17	Zn	25	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Pb	54
Bo	4	Al	11	Cr	19	Y	24	Ce	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro	35	Te	43	Au	49	Os	51

Рис. 2.6. Спираль Шанкуртуа (а) и закон октав Ньюлендса (б)

элементов и химическими свойствами соответствующих простых и сложных веществ. Но создать классификацию, включающую все известные в то время химические элементы, не удалось никому. Ни одна из попыток не привела к созданию системы, отражающей взаимосвязь элементов, выявляющей природу их сходства и различия, имеющей предсказательный характер. Открытие Периодического закона и создание Периодической системы элементов — заслуга великого русского ученого Дмитрия Ивановича Менделеева.

Энциклопедичность знаний, научная интуиция, умение обобщать, постоянное стремление к познанию неведомого, дар научного предвидения, личностные качества Д. И. Менделеева — нашего великого соотечественника — сыграли немалую роль в открытии Периодического закона.



Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907)

## Открытие Периодического закона

В отличие от работ предшественников предложенная русским химиком Д. И. Менделеевым Периодическая таблица химических элементов имела четкую структуру в виде групп и периодов, в которой нашлось место не только для всех известных в то время элементов, но и были оставлены пустые места для еще не обнаруженных (рис. 2.7). Открытие Д. И. Менделеева позволило предсказать существование неизвестных элементов, спрогнозировать их свойства, исправить неверно определенные атомные массы уже известных элементов.

В основу своей работы по классификации химических элементов Д. И. Менделеев положил два их основных и постоянных признака: атомную массу и свойства образуемых этими элементами веществ. Он выписал на карточки все известные сведения об открытых и изученных в то время химических элементах и их со-

**ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ**  
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

			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	Pt=106,6	Os=199
H=1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,6	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=87,4	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,8	Th=118?		

Д. Менделѣевъ

Рис. 2.7. Первый вариант Периодической таблицы

единениях. Сопоставляя эти сведения, ученый составил естественные группы сходных по свойствам элементов. При этом он обнаружил, что свойства элементов в некоторых пределах изменяются и не й н о (монотонно усиливаются или ослабевают), затем после резкого скачка п е р и о д и ч е с к и (т.е. через определенное число элементов) повторяются (рис. 2.8).

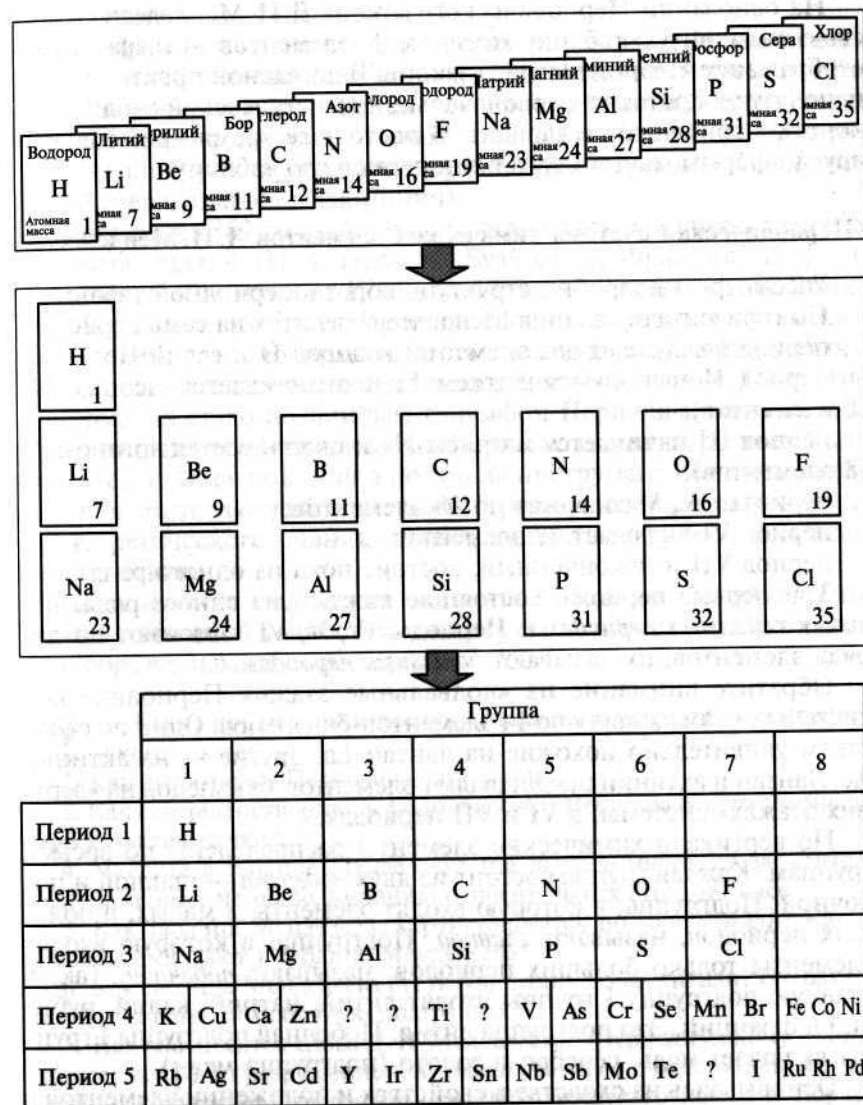


Рис. 2.8. Так рождалась Периодическая таблица химических элементов Д.И.Менделеева

На основании своих наблюдений 1 марта 1869 г. Д. И. Менделеев сформулировал Периодический закон:

**Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов (от их относительных атомных масс).**

На основании Периодического закона Д. И. Менделеев создал свою знаменитую таблицу химических элементов — графическое отображение Периодического закона. В школьной практике чаще используют прототип первоначальной менделеевской таблицы — короткопериодный ее вариант. В настоящее время применяют и другие формы, например длиннопериодную таблицу.

### Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Рассмотрим подробно структуру короткопериодной таблицы.

По горизонтали таблица Менделеева делится на семь периодов: период I включает два элемента: водород H и гелий He;

период II начинается литием Li и оканчивается неонами Ne (8 элементов);

период III начинается натрием Na и оканчивается аргоном Ar (8 элементов).

периоды IV, V содержат по 18 элементов;

период VI включает 32 элемента;

период VII незаконченный; состоит пока из одного ряда.

Три первые периода, состоящие каждый из одного ряда, называют *малыми периодами*. Периоды IV, V, VI включают по два ряда элементов; их называют *большими периодами*.

Обратите внимание на «подвальные этажи» Периодической системы — там «живут» по 14 элементов-близнецов. Одни по свойствам удивительно похожие на лантан La, другие — на актиний Ac. Лантан и актиний представляют элементов-близнецов на «верхних этажах» системы: в VI и VII периодах.

По вертикали химические элементы распределены по восьми группам. Каждая группа состоит из двух *подгрупп* — главной и побочной. Подгруппа, в которую входят элементы и малых, и больших периодов, называют *главной*. Подгруппа, в которую входят элементы только больших периодов, называют *побочной*. Так, в главную подгруппу I группы входят литий, натрий, калий, рубидий и франций. Это подгруппа лития. Побочная подгруппа I группы включает медь, серебро и золото (подгруппа меди).

Основываясь на сходстве в свойствах и положении элементов в Периодической системе, Д. И. Менделеев существенно изменил принятые в то время атомные массы и валентность в соединениях с кислородом у десяти элементов. Восемь элементов он разместил

в таблице вопреки существовавшим в то время представлениям об их сходстве с другими элементами. Например, таллий он исключил из семейства щелочных металлов и поместил в третью группу согласно проявляемой им высшей валентности (степени окисления); бериллий с неверно определенной атомной массой (13) и валентностью три (степенью окисления +3) он переместил из третьей группы во вторую, изменив его атомную массу на 9 и высшую степень окисления на +2.

Для проверки правильности открытого закона Д. И. Менделеев подробно описал свойства не открытых в то время элементов и даже способы их обнаружения исходя из предполагаемого места расположения в системе. Ученый условно назвал их *экабор* (первый аналог бора), *экасилиций* (первый аналог кремния) и *экаалюминий* (первый аналог алюминия).

В период с 1869 по 1886 г. были открыты все три предсказанных элемента: галлий (П. Э. Лекок де Буабодран, Франция, 1875 г.), скандий (Л. Ф. Нильсон, Швеция, 1879 г.) и германий (К. Винклер, Германия, 1886 г.). Изучение свойств первого из этих элементов подтвердило правильность прогноза великого русского ученого и вызвало у его коллег искреннее восхищение. Открытие же германия стало подлинным триумфом Периодического закона.

С открытием Периодического закона химия перестала быть описательной наукой — она получила инструмент научного предвидения. Этот закон обладает всеми тремя важнейшими функциями теоретического знания: обобщающей, объясняющей и прогностической.

На основании положения элемента в Периодической системе можно с большой точностью описать его свойства, а также свойства образуемых им соединений.

1. Какие предпосылки послужили основой открытия Периодического закона?
2. Как был открыт Периодический закон?
3. Как совершенствовались формулировки Периодического закона по мере развития науки?
4. Найдите в таблице Менделеева три пары химических элементов, расположенных не по возрастанию относительных атомных масс.
5. Как таблица Менделеева структурируется по горизонтали? Какие периоды выделяют в таблице Менделеева?
6. Как таблица Менделеева структурируется по вертикали? Охарактеризуйте главную и побочную подгруппы.
7. Как соотносятся слова Д. И. Менделеева: «Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только развитие и надстройки обещаются» — с современным состоянием Периодического закона и Периодической системы?
8. Какие формы таблицы Менделеева используют в химии? С какой формой таблицы работаете вы?

9. Какие из химических элементов в таблице Менделеева связаны с Россией?

10. Этимологическими источниками названий большинства химических элементов в таблице Менделеева послужили: свойства простых веществ, образованных элементами; греческие мифы; астрономия; география; имена великих ученых. Приведите примеры таких элементов и обоснуйте этимологическую правомочность их названий.

11. Охарактеризуйте координаты элемента № 33 и № 41 в таблице Менделеева.

12. Подготовьте сообщение о жизни и деятельности Д. И. Менделеева.

### 2.3. Положение элемента в Периодической системе и строение электронной оболочки атома

Уязвимым местом Периодического закона сразу после его открытия была невозможность объяснения причины циклического повторения свойств элементов увеличением относительной массы их атомов. Более того, несколько пар элементов расположены в Периодической системе с нарушением порядка роста значения относительной атомной массы. Например, аргон с относительной атомной массой 39,948 занимает 18-е место, а калий, относительная атомная масса которого 39,102, имеет порядковый номер 19.

Только с открытием строения атомного ядра и установлением физического смысла порядкового (атомного) номера элемента стало понятно, что элементы в Периодической системе расположены *в порядке увеличения положительного заряда их атомных ядер*. С этой точки зрения никакого нарушения в последовательности элементов:  ${}_{18}\text{Ar}$ — ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{27}\text{Co}$ — ${}_{28}\text{Ni}$ ,  ${}_{52}\text{Te}$ — ${}_{53}\text{I}$ ,  ${}_{90}\text{Th}$ — ${}_{91}\text{Pa}$  — не существует.

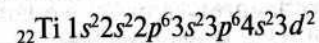
Следовательно, в современной трактовке Периодический закон устанавливает:

**Свойства химических элементов и образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда их атомных ядер.**

#### Строение электронной оболочки атома

От элемента к элементу наблюдается монотонное возрастание заряда ядер атомов на единицу. Почему же свойства элементов изменяются скачкообразно: в периоде наблюдается постепенное ослабление металлических и усиление неметаллических свойств, завершается любой период благородным газом, а затем следует резкий переход к типичному щелочному металлу.

Для ответа на этот вопрос вспомним, что свойства элемента и его соединений определяются, прежде всего, строением внешнего и предвнешнего энергетических уровней. Электроны расположенных глубже слоев не участвуют в образовании химических связей, их «оберегают» от этого внешние электроны, называемые *валентными*. У элементов побочных подгрупп к валентным помимо внешнего энергетического уровня относятся также электроны заполняющихся *d*-орбиталей. Энергетически менее выгодные для электрона *3d*-орбитали начинают заполняться только после *4s*-подуровня, что наглядно демонстрирует электронная конфигурация, например, атома титана:



Таким образом, истинная причина сходства свойств химических элементов заключается *в периодическом повторении электронной конфигурации валентных электронов*; проще говоря, строения внешнего и предвнешнего энергетических уровней.

Например, все элементы главной подгруппы VII группы имеют по семь валентных электронов; их электронная конфигурация  $ns^2 np^5$ , где *n* — номер периода, в котором расположен элемент, и, следовательно, номер внешнего энергетического уровня. Число валентных электронов совпадает с номером группы, в которой расположены элементы, а также с высшей степенью окисления атомов (в данном случае +7 за исключением самого электроотрицательного элемента фтора, который не проявляет положительных степеней окисления).

Выполняется ли эта закономерность для элементов главной подгруппы второй группы? Оказывается, выполняется. Два валентных электрона атомов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, радия имеют конфигурацию  $ns^2$ , именно поэтому их свойства похожи. Наличие двух валентных электронов определяет их положение в Периодической системе: вторая группа.

Как же быть с элементами побочных подгрупп? Есть ли сходство в строении атомов, скажем, кремния и титана? Для элементов главной подгруппы IV группы электронная конфигурация валентных электронов  $ns^2 np^2$ . Электронная формула элементов побочной подгруппы — титана  $(\text{Ar})3d^2 4s^2$ , циркония  $(\text{Kr})4d^2 5s^2$ . Сходство элементов побочной подгруппы IV группы с элементами главной подгруппы в том, что число валентных электронов равно четырем и, кстати, совпадает с номером группы. Но размещение этих четырех электронов на орбиталях различно, что, естественно, отражается на специфике свойств.

Таким образом, положение элемента в Периодической системе напрямую связано с его электронной конфигурацией.

Напротив, можно легко определить положение элемента в таблице Менделеева по полной электронной формуле: достаточно

подсчитать число электронов в атоме (верхние индексы формулы) и получить порядковый номер элемента. Например, элемент с электронной конфигурацией  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$  — это германий ( $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 2 = 32$ ).

В результате мы пришли к нескольким важным выводам.

1. Свойства химических элементов находятся в периодической зависимости от величины положительного заряда их атомных ядер.

2. Причина сходства в свойствах элементов одной группы заключается в периодическом повторении конфигурации валентных электронов.

3. Номер внешнего энергетического уровня атома совпадает с номером периода, в котором расположен элемент.

4. Число валентных электронов, как правило, совпадает с номером группы элемента в Периодической системе и его высшей степенью окисления в соединениях.

### Положение элемента в Периодической системе и его свойства

Наиболее энергетически выгодной для атома является полностью заполненная электронная оболочка — такая, какой обладают атомы благородных газов. Поэтому атомы любого другого элемента стремятся достроить свою электронную конфигурацию до оболочки инертного газа. Для этого атому элемента необходимо либо отдать электроны своего внешнего энергетического уровня (при этом обнажится заполненный предыдущий слой), либо принять недостающие электроны до полного заполнения орбиталей внешнего уровня. Первый процесс называется *окислением* и требует затраты энергии, а второй — *восстановлением* и протекает с выделением энергии.

В периодах с увеличением атомного номера элемента число электронов на внешнем энергетическом уровне возрастает. Атому все труднее достроить свою электронную оболочку до оболочки благородного газа путем отдачи валентных электронов, все более предпочтительным становится полное заполнение орбиталей путем присоединения электронов. Следовательно, в периоде с ростом заряда ядра восстановительные свойства атомов ослабевают, а окислительные — усиливаются. Чем правее расположен элемент в периоде, тем больше электронов он может отдать с внешнего энергетического уровня, тем выше его максимальная степень окисления. Вместе с тем для полного завершения наружного электронного слоя требуется принять все меньше электронов, следовательно, минимальная степень окисления элементов-неметаллов также увеличивается (например, от  $-4$  для углерода до  $-1$  для фтора).

В периоде с ростом атомного номера элемента его радиус уменьшается. Увеличение числа электронов не добавляет на внешний уровень новых орбиталей, но зато при этом увеличивает его суммарный заряд и заряд ядра. Электроны сильнее притягиваются к ядру, и атом как бы «сжимается», т. е. его радиус уменьшается. Так, радиус атома лития, например, равен  $0,155$  нм, углерода —  $0,077$  нм, кислорода —  $0,060$  нм. При переходе от неона к следующему элементу — натрию радиус атома скачкообразно увеличивается ( $0,189$  нм), поскольку у натрия добавляется третий электронный слой. Следовательно, в главных подгруппах с увеличением атомного номера элемента радиус его атома возрастает. Это в свою очередь приводит к тому, что валентные электроны располагаются дальше от ядра, слабее с ним связаны и, следовательно, легче отрываются, т. е. восстановительные свойства атомов усиливаются.

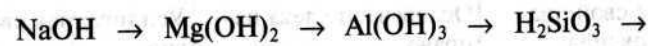
Все перечисленные закономерности представлены в табл. 2.1.

Восстановительные (окислительные) свойства атомов и металлические (неметаллические) свойства простых веществ, им соответствующих, тесно взаимосвязаны. Чем сильнее восстановительные свойства, тем активнее металл.

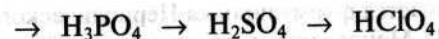
Сложные вещества — еще одна форма существования химических элементов. Свойства оксидов, кислот, оснований также во многом определяются природой образующего их элемента, его положением в Периодической системе. Например, характер высших оксидов элементов в пределах одного периода изменяется от основного через амфотерный к кислотному. Это связано с возрастанием степени окисления атома, ослаблением «металличности» соответствующего элемента. Аналогично для элементов одного периода гидроксиды-основания через амфотерный гидроксид сменяются все более сильными кислотами:



Основные оксиды                      Амфотерный оксид                      Кислотные оксиды



Щелочь                      Основание                      Амфотерный гидроксид                      Слабая кислота



Кислота средней силы                      Сильная кислота                      Очень сильная кислота

Таблица 2.1

**Изменение свойств химических элементов и их соединений в периодах и главных подгруппах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева**

Свойство элемента, соединения	Изменение свойства в периоде	Изменение свойства в главной подгруппе
Заряд ядра атома	Возрастает слева направо	Возрастает сверху вниз
Число электронных уровней в атоме	В периоде не изменяется (равно номеру периода)	Возрастает сверху вниз
Число электронов на внешнем электронном уровне атома	Возрастает слева направо	В подгруппе не изменяется (равно номеру группы)
Радиус атома	Убывает слева направо	Возрастает сверху вниз
Восстановительная способность элемента	Убывает слева направо	Возрастает сверху вниз
Окислительная способность элемента	Возрастает слева направо	Убывает сверху вниз
Высшая положительная степень окисления элемента	Увеличивается слева направо от +1 до +8	В подгруппе не изменяется (равна номеру группы $n$ )
Низшая степень окисления элемента	Увеличивается слева направо от -4 до -1	В подгруппе не изменяется (равна $8 - n$ )
Металлические свойства простых веществ	Ослабевают слева направо	Усиливаются сверху вниз
Неметаллические свойства простых веществ	Усиливаются слева направо	Ослабевают сверху вниз
Кислотные свойства высшего оксида (гидроксида)	Усиливаются слева направо	Ослабевают сверху вниз
Основные свойства высшего оксида (гидроксида)	Ослабевают слева направо	Усиливаются сверху вниз

1. Чем отличается формулировка Периодического закона, предложенная Д. И. Менделеевым, от современной?
2. Почему заряд атомных ядер элементов в таблице Менделеева возрастает монотонно, а их свойства изменяются периодически? Дайте еще одну, причинно-следственную формулировку Периодического закона.

3. Что объединяет элементы главной и побочной подгрупп? Приведите примеры.

4. Расположите следующие элементы: фосфор, магний, хлор — в порядке возрастания неметаллических свойств. Расположите эти элементы в порядке возрастания металлических свойств. Объясните ваше решение с учетом особенностей строения атомов этих элементов.

5. Расположите следующие элементы: сурьма, фосфор, висмут — в порядке возрастания неметаллических свойств. Расположите эти элементы в порядке возрастания металлических свойств. Объясните ваше решение с учетом особенностей строения атомов этих элементов.

6. Расположите следующие элементы: магний, барий, стронций, бериллий — в порядке увеличения радиусов атомов. Как изменяются металлические свойства элементов в этом ряду? Объясните причину.

7. Расположите следующие элементы: хлор, алюминий, кремний, натрий — в порядке увеличения радиусов атомов. Как изменяются неметаллические свойства элементов в этом ряду? Объясните причину.

8. Напишите электронные формулы атомов следующих элементов: кислорода, магния, фосфора, аргона, ванадия.

9. Укажите названия элементов, электронные конфигурации которых имеют следующее окончание: а)  $\dots 2s^2 2p^5$ ; б)  $\dots 4s^1$ ; в)  $\dots 4s^2 4p^3$ ; г)  $\dots 4d^1 5s^2$ .

10. Как изменяется характер высших оксидов элементов в следующем ряду:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{BeO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ?

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

### 3.1. Ионная химическая связь

В Периодической системе элементов особняком стоят благородные газы. Это уникальные химические элементы, так как даже в форме простого вещества они существуют в виде отдельных атомов, не связанных друг с другом.

Некоторые химики до сих пор затрудняются ответить на вопрос, как рассматривать частицы благородных газов в простом веществе: как свободные атомы или как одноатомные молекулы. Нет однозначного мнения и о том, какой тип кристаллической решетки характерен для простых веществ этих элементов. По физическим свойствам это вещества с молекулярными кристаллическими решетками, а по составу — ...? Ведь силы межмолекулярного взаимодействия, удерживающие частицы в кристаллах, действуют между атомами.

Такое «равнодушное» отношение к образованию химических связей является «пределом мечтаний» для атомов всех других химических элементов, которые в виде свободных атомов встречаются очень редко, только в экстремальных условиях.

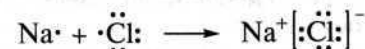
Почему же атомы благородных газов так самодостаточны? Проанализировав их положение в Периодической системе элементов, вы сами сможете назвать причину. Все дело в том, что атомы благородных газов содержат *завершенный внешний электронный слой*, на котором у атома гелия находятся два электрона, а у остальных — восемь. Атомы всех других элементов стремятся приобрести именно такую устойчивую электронную конфигурацию и часто достигают этого либо в результате *присоединения* электронов от других атомов (такой процесс в химии называют *восстановлением*), либо в результате *отдачи* своих внешних электронов другим атомам (процесс *окисления*). Атомы, присоединившие чужие электроны, превращаются в отрицательные ионы, или *анионы*. Атомы, отдавшие свои электроны, превращаются в положительные ионы, или *катионы*.

Понятно, что между противоположно заряженными катионами и анионами возникают силы электростатического притяжения, которые и будут удерживать ионы друг около друга, осуществляя тем самым ионную химическую связь.

! **Ионная химическая связь** — это связь, образовавшаяся между катионами и анионами за счет их электростатического притяжения.

Поскольку катионы образуются преимущественно атомами металлов, а анионы — атомами неметаллов, логично сделать вывод, что этот тип связи характерен для бинарных (двухэлементных) соединений, образованных типичными металлами (щелочными и щелочноземельными) и типичными неметаллами (галогенами, кислородом). Классическим примером веществ с ионной связью являются галогениды и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 3.1).

Схему образования ионной связи между атомами натрия и хлора можно представить так:



Два разноименно заряженных иона, связанных силами взаимного притяжения, не теряют способности взаимодействовать и с другими противоположно заряженными ионами. В результате образуются кристаллические соединения, состоящие из огромного числа ионов.

Кристаллические вещества характеризуются правильным расположением тех частиц (в нашем случае ионов), из которых они состоят, в строго определенных точках пространства. При соединении этих точек прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют *узлами решетки*. Понятно, что вещества с ионным типом связи имеют ионные кристаллические решетки (цв. вклейка, рис. 4).

Такие соединения представляют собой твердые, прочные, нелетучие вещества с высокими температурами плавления. При обычных условиях кристаллы таких веществ не проводят электрический ток, а растворы и расплавы большинства ионных соединений представляют собой прекрасные электролиты.

Вещества с ионными кристаллическими решетками хрупкие. Если попытаться деформировать такую кристаллическую решетку

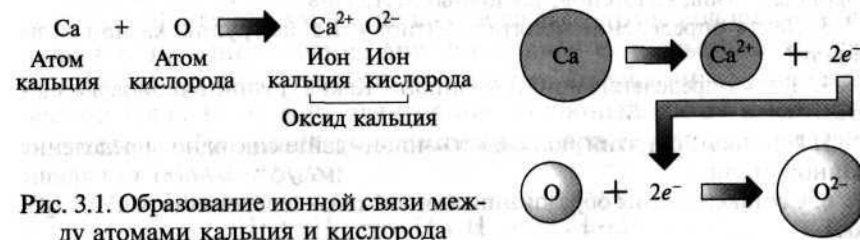


Рис. 3.1. Образование ионной связи между атомами кальция и кислорода



ку, один из ее слоев будет двигаться относительно другого до тех пор, пока одинаково заряженные ионы не окажутся друг против друга. Эти ионы сразу начнут отталкиваться, и решетка разрушится. Отсюда и хрупкость ионных соединений.

Ионные соединения — это не только бинарные соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Это также соединения, образованные тремя и более элементами. Вы без труда сможете назвать их. Это все соли (цв. вклейка, рис. 5), а также гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

В заключение приведем классификацию ионов по разным признакам:

1) по составу различают *простые* ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и *сложные* ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) ионы;

2) по знаку заряда различают *положительные ионы*, или *катионы* ( $\text{M}^{n+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ), и *отрицательные ионы*, или *анионы* ( $\text{OH}^-$ , анионы кислотных остатков);

3) по наличию гидратной оболочки различают *гидратированные* (например, синие ионы  $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и *негидратированные* (например, неокрашенные ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Все в нашем мире относительно. То же самое можно сказать и об ионной связи. Число соединений с ионным типом связи весьма ограничено, но даже в них чисто ионной связи не наблюдается. Например, отсутствуют «чистые» ионы натрия и хлора с зарядами +1 и -1 соответственно. Истинный заряд этих ионов составляет +0,8 и -0,8. Следовательно, даже в соединениях, которые рассматривают как ионные, в некоторой степени проявляется ковалентный характер связи. И, наконец, относительной истиной является утверждение о том, что ионная связь — это результат взаимодействия самых типичных металлов с самыми типичными неметаллами. Например, соли аммония, образованные за счет ионной связи между катионами аммония и анионами кислотного остатка (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), имеющие ионную связь, состоят исключительно из неметаллов.

? 1. Почему благородные газы раньше относили к нулевой группе Периодической системы? Почему сейчас их относят к восьмой группе? Какие металлы по аналогии называют благородными? Почему?

2. Напишите электронную конфигурацию внешнего слоя атомов благородных газов, галогенов, щелочных металлов.

3. Дайте определение понятия «катион». Какие группы катионов вы знаете?

4. Дайте определение понятия «анион». Какие группы анионов вы знаете?

5. Исходя из понятий «катион» и «анион» дайте еще одно определение ионной связи.

6. Составьте схемы образования ионной связи для веществ:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ .

7. Дайте определение понятий «кристаллическая решетка», «ионная кристаллическая решетка».

8. Какими физическими свойствами характеризуются вещества с ионными кристаллическими решетками?

9. Среди перечисленных веществ:  $\text{KCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  — определите соединения с ионной кристаллической решеткой.

10. Не проводя расчеты, определите, в каком из соединений:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  — массовая доля хлора выше. Вывод подтвердите расчетами.

11. Определите формулу ионного соединения, массовые доли элементов в котором составляют: кальция 24,39 %, азота 17,07 %, кислорода 58,54 %.

### 3.2. Ковалентная химическая связь

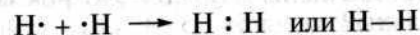
Альтернативным путем построения устойчивой конфигурации из восьми (для водорода — двух) электронов является их *обобществление*, т. е. предоставление в совместное пользование. В результате такого процесса образуются общие электронные пары, которые играют роль «связующей нити» между атомами, образующими химическую связь.

! Химическая связь между атомами, возникающая путем обобществления электронов с образованием общих электронных пар, называется **ковалентной**.

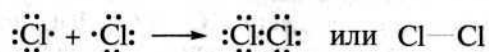
Образование общей электронной пары может происходить двумя способами.

При сближении двух атомов, имеющих неспаренные электроны, происходит взаимное проникновение соответствующих электронных орбиталей, их перекрывание. В месте перекрывания образуется так называемая *электронная плотность*, т. е. область пространства, где вероятность нахождения электрона значительно увеличивается. Область перекрывания условно считают общей электронной парой двух атомов. Такой механизм образования ковалентной связи называют *обменным*.

Обменный механизм, например, реализуется при образовании химической связи в молекуле водорода  $\text{H}_2$ . Атомы водорода передают в общее пользование друг другу свои единственные неспаренные электроны, тем самым получая заверченный энергетический уровень из двух электронов, подобный атому инертного газа гелия. Образующаяся электронная пара в равной мере принадлежит обоим атомам:



Атомы хлора также содержат по одному неспаренному электрону. За счет их спаривания и происходит образование химической связи, т. е. общей электронной пары в молекуле хлора Cl<sub>2</sub>:



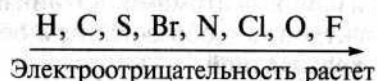
В обоих приведенных примерах ковалентной связью связаны атомы одного и того же элемента. Общая электронная пара в равной мере принадлежит обоим атомам.

! Ковалентная связь, образуемая между атомами одного и того же элемента, называется **неполярной**.

Обобществлять электроны с образованием ковалентной связи могут атомы разных элементов. В этом случае необходимо принимать во внимание такое свойство химического элемента, как электроотрицательность.

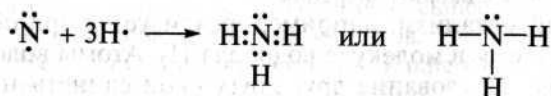
! **Электроотрицательностью** называют свойство атомов элемента оттягивать к себе общие электронные пары.

Важнейшие элементы-неметаллы можно расположить в следующий ряд по усилению их электроотрицательности:



Рассмотрим образование ковалентной связи в молекуле аммиака. Атом азота содержит на внешнем энергетическом уровне пять электронов в полном соответствии с номером группы, из которых три электрона неспаренные (чтобы определить число неспаренных электронов, нужно от заветной восьмерки отнять число внешних электронов, в нашем случае: 8 - 5 = 3).

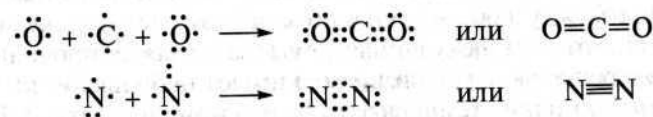
Химические связи в молекуле аммиака образуются за счет образования трех электронных пар между тремя атомами водорода и одним атомом азота:



Атом азота значительно более электроотрицателен, чем водород, поэтому в большей степени притягивает к себе общие электронные пары. В результате такого смещения атом азота приобретает частичный отрицательный заряд δ<sup>-</sup>, атомы водорода — частичный положительный заряд δ<sup>+</sup>.

! Ковалентная химическая связь между атомами с различной электроотрицательностью называется **полярной**.

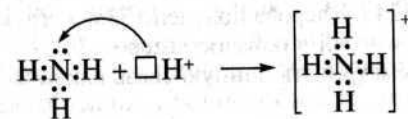
Во всех приведенных выше примерах химическая связь осуществляется за счет одной общей пары электронов. Однако атомы способны образовывать также две или три общие электронные пары, например в молекулах оксида углерода(IV) или азота:



Число общих электронных пар определяет *кратность ковалентной связи*, которая бывает одинарной, двойной, тройной. Так, в молекуле H<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub> связи одинарные, в молекуле CO<sub>2</sub> — две двойные связи, в молекуле N<sub>2</sub> — одна тройная связь.

Другой возможный механизм возникновения общей электронной пары рассмотрим на классическом примере образования катиона аммония.

В молекуле аммиака каждый атом дополнил свою электронную оболочку до конфигурации благородного газа: атом азота получил восемь электронов, атомы водорода — по два электрона. При этом у атома азота осталась неподеленная пара электронов, за счет которой он может образовать четвертую химическую связь с катионом водорода, т. е. частицей, вообще лишенной электронов. При этом механизм возникновения четвертой связи N—H иной. Атом азота, предоставивший для образования связи пару электронов, называют *донором*, а катион водорода, предложивший пустую орбиталь, — *акцептором*. Получившаяся при этом частица несет положительный заряд и называется катионом аммония:



Такой механизм образования ковалентной связи называют *донорно-акцепторным*. Все четыре связи N—H в катионе аммония абсолютно равноценны, невозможно различить, какая из них образована по донорно-акцепторному, а какая — по обменному механизму.

Вещества с ковалентным типом связи в твердом состоянии образуют кристаллические решетки двух типов: атомные и молекулярные.

Кристаллические решетки, в узлах которых расположены атомы, называют *атомными*. Вещества с атомной кристаллической

решеткой характеризуются большой прочностью и твердостью, высокой температурой плавления, они нелетучи, без химического взаимодействия практически не растворяются ни в каких растворителях. Примерами таких веществ могут служить алмаз, кварц  $\text{SiO}_2$ , оксид алюминия, карборунд  $\text{SiC}$ .

Кристаллические решетки, в узлах которых расположены молекулы вещества, называют *молекулярными*. Внутримолекулярные ковалентные связи достаточно прочны, но отдельные молекулы соединены между собой довольно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому молекулярная решетка самая непрочная среди всех типов решеток. Такие вещества имеют небольшую твердость, сравнительно низкие температуры плавления; они летучи. Примерами соединений с молекулярной кристаллической решеткой могут служить вода, иод, углекислый газ, уксусная кислота, сахароза.

Все аллотропные модификации углерода, в том числе и наиболее известные — алмаз и графит, имеют атомные кристаллические решетки (цв. вклейка, рис. 6, 7).

1. Дайте определение ковалентной связи. Какие два механизма ее образования вы знаете? Приведите примеры, напишите схемы.
2. Дайте определение ковалентной неполярной связи. Приведите примеры, напишите схемы.
3. Дайте определение ковалентной полярной связи. Приведите примеры, напишите схемы образования ковалентной связи по обменному и донорно-акцепторному механизму.
4. Какие типы связей характерны для следующих веществ:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{KBr}$ ? Напишите схемы их образования.
5. Как различают ковалентные связи по кратности? Какие связи образуются в следующих соединениях:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ? Напишите структурные формулы этих веществ.
6. Не проводя расчетов, укажите, в каком из оксидов серы:  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  — содержание серы максимально. Вывод подтвердите расчетами.
7. При сжигании 24 г углерода получено 33,6 л углекислого газа. Какова массовая доля примесей в образце углерода?
8. Можно ли рассматривать ионную связь как ковалентную? Почему?

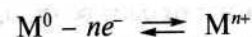
### 3.3. Металлическая химическая связь

Атомы металлов характеризуются тремя отличительными особенностями.

Во-первых, они имеют 1—3 электрона на внешнем энергетическом уровне. Однако у атомов олова и свинца валентных электронов четыре, у сурьмы и висмута — пять, у полония — шесть. Почему же эти элементы являются металлами? Очевидно, начинает сказываться вторая отличительная особенность строения атомов металлов — их сравнительно большой радиус. Наконец,

в-третьих, атомы металлов имеют большое число свободных орбиталей. Так, у атома натрия, например, один внешний валентный электрон располагается на третьем энергетическом уровне, который имеет девять орбиталей (одну  $s$ -, три  $p$ - и пять  $d$ -орбиталей).

При сближении атомов металлов их свободные орбитали могут перекрываться, и валентные электроны получают возможность перемещаться с орбитали одного атома на свободную и близкую по энергии орбиталь соседних атомов. Атом, от которого «ушел» электрон, превращается при этом в ион. В результате этого в металлическом изделии или кусочке металла формируется совокупность свободных электронов, которые непрерывно перемещаются между ионами. При этом, притягиваясь к положительным ионам металла, электроны вновь превращают их в атомы, затем снова отрываются, превращая последние в ионы, и так происходит бесконечно. Следовательно, в простых веществах металлах реализуется бесконечный процесс превращения атом  $\rightleftharpoons$  ион, который осуществляют валентные электроны, а частицы, из которых состоят металлы, так и называют атом-ионами:



Такая же картина наблюдается и в металлических сплавах.

! **Металлической связью** называют связь в металлах и сплавах между атом-ионами металлов, осуществляемую совокупностью валентных электронов.

Металлическая связь определяет и особое кристаллическое строение металлов и сплавов — *металлическую кристаллическую решетку*, в узлах которой расположены атом-ионы.

Металлическая кристаллическая решетка и металлическая связь обуславливают и все наиболее характерные свойства металлов: ковкость, пластичность, тягучесть, электро- и теплопроводность, металлический блеск, способность к образованию сплавов.

*Пластичностью* объясняется способность металлов расплющиваться при ударе или вытягиваться в проволоку под действием силы. Это важнейшее механическое свойство металлов лежит в основе уважаемой большинством народов мира профессии кузнеца. Недаром среди богов разных верований почти единственным рабочим богом был бог огня, покровитель кузнечного ремесла: у греков — Гефест, у римлян — Вулкан, у славян — Сварог. Пластичность металла объясняется тем, что под внешним воздействием слои атом-ионов в кристаллах легко смещаются, как бы скользят друг относительно друга без разрыва связи между ними. Некоторое представление об этом вам может дать простейший опыт. Если между двумя плоскими стеклянными пластинками, напри-

мер между зеркальцами, поместить несколько капель воды, то зеркальца будут легко скользить друг по другу, а вот разъединить их будет довольно трудно. В нашем опыте вода играет роль совокупности электронов металла.

Наиболее пластичны золото, серебро и медь. Из золота можно изготовить самую тонкую фольгу толщиной всего 0,003 мм. Такие тонкие листочки фольги используют для золочения изделий, например деревянной резьбы. Художественные изделия из золота, созданные благодаря его пластичности, дошли до нас через тысячелетия (цв. вклейка, рис. 8).

Высокая *электрическая проводимость* металлов как раз и обусловлена наличием в них совокупности подвижных электронов, которые под действием электрического поля приобретают направленное движение. Лучшими проводниками электрического тока являются серебро и медь. Немного уступает им алюминий. Однако в большинстве стран все чаще и чаще провода изготавливают не из меди, а из более дешевого алюминия. Хуже всего электрический ток проводят марганец, свинец и ртуть, а также вольфрам и некоторые подобные ему тугоплавкие металлы. Электрическое сопротивление вольфрама настолько велико, что он начинает светиться при прохождении через него тока, что используют для изготовления нитей ламп накаливания (рис. 3.2).

Аналогично электропроводности изменяется и *теплопроводность* металлов, которая также объясняется высокой подвижностью электронов, которые, сталкиваясь с колеблющимися в узлах решетки ионами металлов, обмениваются с ними тепловой энергией. С повышением температуры эти колебания ионов с помощью электронов передаются другим ионам, и температура металла быстро выравнивается. О практическом значении этого свойства вы можете судить по кухонной металлической посуде.

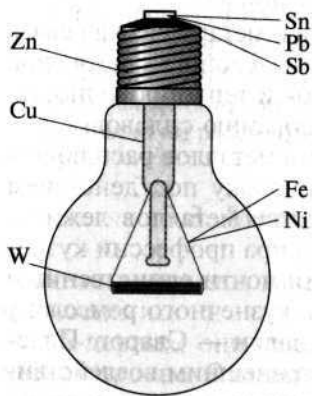


Рис. 3.2. Металлы, используемые при изготовлении электрических ламп

Гладкая поверхность металла или металлического изделия характеризуется *металлическим блеском*, который является результатом отражения световых лучей. Высокой световой отражательной способностью обладают металлы: ртуть (из нее раньше готовили знаменитые венецианские зеркала), серебро, палладий и алюминий. Из последних трех металлов изготавливают зеркала, прожекторы и фары.

В порошке металлы теряют блеск, приобретая черную или серую окраску, и только магний и алюминий сохраняют его. Поэтому из алюминиевой пыли

изготавливают декоративное покрытие — краску «серебрянку». Отраженный поверхностью металлов свет и определяет серебристо-белый цвет большинства металлов, так как они рассеивают в равной степени все лучи видимой части спектра. А вот золото и медь поглощают в большей степени лучи с короткой длиной волны, близкие к фиолетовым, отражая при этом длинноволновые лучи, а потому и окрашены соответственно в желтый (червонный) или красно-желтый (медный) цвета. Посмотрите на рис. 9 на цветной вклейке, где представлены изготовленные природой причудливые самородки металлов, имеющие соответствующую окраску.

Еще в глубокой древности люди заметили, что сплавы обладают другими, нередко более полезными свойствами, чем составляющие их чистые металлы. Поэтому в чистом виде металлы используют редко. Чаще применяют их сплавы. Из чуть более 80 известных металлов получены десятки тысяч различных сплавов. Например, у первого полученного человеком сплава — *бронзы* прочность выше, чем у составляющих ее меди и олова. *Сталь* и *чугун* прочнее чистого железа. Чистый алюминий — очень мягкий металл, сравнительно непрочный на разрыв. Но сплав, состоящий из алюминия, магния, марганца, меди, никеля, называемый *дюралюминием*, в 4 раза прочнее алюминия на разрыв, а потому его образно называют «крылатым металлом» и используют для изготовления конструкций самолетов (рис. 3.3).

Кроме большей прочности сплавы обладают и более высокой коррозионной стойкостью и твердостью, лучшими литейными свойствами, чем чистые металлы. Так, чистая медь очень плохо поддается литью, в то же время оловянная бронза имеет прекрасные литейные качества — из нее отливают художественные изделия, которые требуют тонкой проработки деталей. Чугун — сплав железа с углеродом — также великолепный литейный материал.

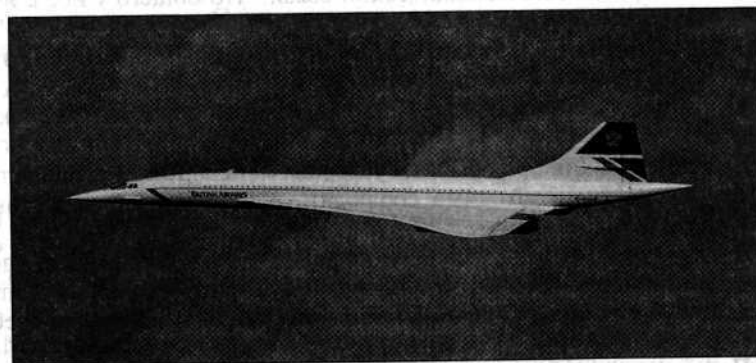


Рис. 3.3. Совсем недавно снят с эксплуатации один из самых больших пассажирских самолетов «Конкорд» — 20 т алюминия



Рис. 3.4. Современные сплавы — основа космической техники

Кроме высоких механических качеств сплавам присущи свойства, которых нет у чистых металлов. Например, нержавеющая сталь — сплав на основе железа — обладает высокой жаропрочностью и коррозионной стойкостью даже в агрессивных средах.

Начавшаяся примерно 100 лет назад научно-техническая революция, затронувшая и промышленность, и социальную сферу, также тесно связана с производством металлов и сплавов.

На основе вольфрама, молибдена, титана и других металлов начали создавать устойчивые к коррозии, сверхтвердые и тугоплавкие сплавы, применение которых значительно расширило возможности машиностроения. В ядерной и космической технике (рис. 3.4) из сплава вольфрама и рения делают детали, ра-

ботающие при температуре до  $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В медицине используют хирургические инструменты и имплантаты из сплавов тантала и платины.

1. Какими особенностями характеризуется строение атомов металлов? Какое положение в таблице Менделеева занимают металлы?

2. Дайте определение металлической связи. Что общего у нее с ионной и ковалентной связями?

3. Какое строение имеет металлическая кристаллическая решетка? Сравните ее с ионной и атомной кристаллическими решетками.

4. Какие физические свойства металлов определяются их кристаллическим строением?

5. Назовите жидкий при обычных условиях металл. Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с предметами, содержащими этот металл?

6. В состав бронзы входят 20 % олова и 80 % меди. Рассчитайте массу каждого компонента бронзы, необходимой для изготовления скульптуры массой 200 кг. Какое количество вещества каждого металла потребовалось для этого?

7. Плотность металлического золота равна  $19\text{ г/см}^3$ . Определите площадь золотой пленки толщиной  $0,003\text{ мм}$ , которую можно изготовить из кусочка металла массой 3 г.

8. Для получения металлической меди используют два ее природных оксида, содержащих соответственно 89 и 80 % металла. Определите формулы оксидов.

9. В знаменитом легкоплавком сплаве Вуда с температурой плавления всего  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  массовая доля висмута в два раза больше, чем свинца; массовая доля свинца в два раза больше, чем олова; а массовая доля кадмия равна массовой доле олова. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве.

### 3.4. Водородная химическая связь

Рассмотрением водородной связи завершаем знакомство с типами химической связи. И это не случайно.

Во-первых, водородная связь — предмет нескончаемых дискуссий между физиками и химиками, с различных точек зрения рассматривающих этот тип связи. Физики утверждают, что это разновидность межмолекулярного взаимодействия, имеющего физическую природу, и аргументируют тем, что энергия такой связи составляет всего лишь  $4\text{—}40\text{ кДж/моль}$ . Большинство химиков придерживаются иной точки зрения, которая будет изложена ниже.

Во-вторых, рассмотрение водородной связи позволит сравнить эту связь с другими типами и тем самым обобщить наши представления о природе химической связи вообще.

В-третьих, это самая значимая на нашей планете химическая связь, ибо она определяет структуру тех соединений, которые являются носителями жизни на Земле, отвечают за хранение и воспроизведение наследственной информации живых организмов.

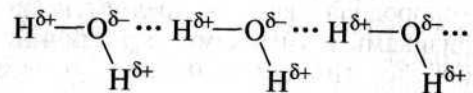
Все изученные ранее типы химической связи имеют названия, в основу которых положены обобщенные химические понятия: ионы, атомы, металлы. А «водородная связь» — специфический термин, ассоциирующийся с конкретным химическим элементом — водородом. Очевидно, это связано со спецификой строения атома водорода, имеющего один валентный электрон. Участвуя в образовании химической связи, этот электрон обнажает крошечное ядро атома водорода, представляющее собой ни что иное как протон.

! Химическую связь между атомами водорода одной молекулы и атомами электроотрицательных элементов (фтором, кислородом, азотом) другой молекулы называют **водородной**.

Межмолекулярная водородная связь объясняет тот факт, что вещества с небольшими относительными молекулярными массами при обычных условиях представляют собой жидкости (вода, спирты — метиловый, этиловый, карбоновые кислоты — муравь-

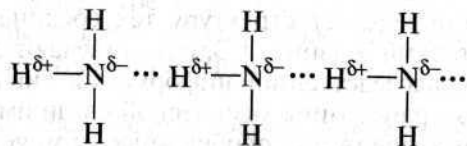
иная, уксусная) или легко сжижаемые газы (аммиак, фтороводород).

Механизм образования водородной связи имеет двойную природу. С одной стороны, он состоит в электростатическом притяжении между атомом водорода с частичным положительным зарядом и атомом кислорода (фтора или азота) с частичным отрицательным зарядом. С другой стороны, в образование водородной связи вносит свой вклад и донорно-акцепторное взаимодействие между почти свободной орбиталью атома водорода и неподеленной электронной парой атома кислорода (фтора или азота). Например, вода ассоциирована в жидкость за счет водородных связей, возникающих между молекулами-диполями:



В жидкой воде образуется множество водородных связей между молекулами.

Способность некоторых газов за счет образования водородных связей легко сжижаться и вновь переходить в газообразное состояние с поглощением теплоты позволяет использовать их в качестве хладагентов в промышленных холодильных установках. Наиболее широко применяется в этой роли аммиак:



Именно водородными связями объясняются аномально высокие температуры кипения (100 °С) и плавления (0 °С) воды. При этом в отличие от большинства других жидкостей плотность воды при переходе в твердое состояние (лед, снег) не увеличивается, а уменьшается. Это объясняет тот факт, что лед легче воды и не тонет в ней, а потому водоемы не промерзают зимой до дна, тем самым сохраняя жизнь водным обитателям.

Водородные связи в немалой степени способствуют образованию кристаллов в виде бесконечного разнообразия снежинок.

Все рассмотренные выше примеры касались такой разновидности водородной связи, которая называется *межмолекулярной водородной связью*. Однако еще более важна в организации структур жизненно важных молекул *внутримолекулярная водородная связь*. Эта связь определяет вторичную структуру белковых молекул.

Белковая молекула представляет длинную полимерную цепочку, закрученную в спираль. Витки этой спирали удерживаются от

раскручивания за счет водородных связей между атомами водорода и кислорода участков первичной структуры белковой молекулы.

Будучи очень нежной и уязвимой водородная связь в белках может легко разрушаться — белки денатурируют. Такая денатурация может быть обратимой и необратимой.

Обратимая денатурация белковых молекул имеет социальное значение. Так, денатурирующими факторами белков человеческого организма могут слу-

жить механические воздействия (работники дорожных служб, шахтеры, горняки и другие специалисты, использующие вибрирующие инструменты), действие высоких температур (работники горячих цехов — металлурги (рис. 3.5), стекловары и т.д.), электромагнитное излучение (врачи-рентгенологи, работники АЭС), химическое воздействие (работники химических производств). А потому все перечисленные категории работников для компенсации вредного воздействия условий труда на организм пользуются предусмотренными законодательством Российской Федерации льготами: имеют сокращенный рабочий день, большую продолжительность оплачиваемого отпуска, специальное питание, более ранний выход на пенсию, более высокую заработную плату.

Необратимая денатурация хорошо вам известна по процедуре варки яиц или приготовления мяса, рыбы и других белковых продуктов.

О том, как денатурирующие факторы приводят к разрушению природной структуры белковых молекул, можно судить по несложным опытам. Если к раствору белка куриного яйца прилить немного этилового спирта или соли тяжелого металла (медного купороса, нитрата свинца(II)), можно будет заметить выпадение осадка вследствие денатурации белка. Аналогичным действием обладает никотин, очень крепкий чай и кофе. Может быть, эти опыты помогут вам понять, как губительны такие вредные привычки, как курение, употребление спиртного и др.



Рис. 3.5. Сталевар — работник горячего цеха

- ?
1. Дайте определение водородной связи. Какую точку зрения — физиков или химиков — вы разделяете по вопросу ее природы?
  2. Каков механизм возникновения водородной связи? Какие виды водородной связи вы знаете?

Классификация химических реактивов по степени чистоты

Маркировка	Степень чистоты	Содержание примесей, %	Область применения
«ч.»	Чистый	$(1,0-2,0) \cdot 10^{-5}$	Промышленность
«ч. д. а.»	Чистый для анализа	$(0,4-1,0) \cdot 10^{-5}$	Анализ технических продуктов
«х. ч.»	Химически чистый	$(0,05-5,0) \cdot 10^{-6}$	Научно-исследовательские и лабораторные работы
«ос. ч.»	Особо чистый	$10^{-14}-10^{-10}$	Электроника, полупроводниковая и ядерная техника

3. Какими особыми свойствами обладают вещества с межмолекулярной водородной связью?

4. Какую роль играет межмолекулярная водородная связь в практической жизни человека и в природе?

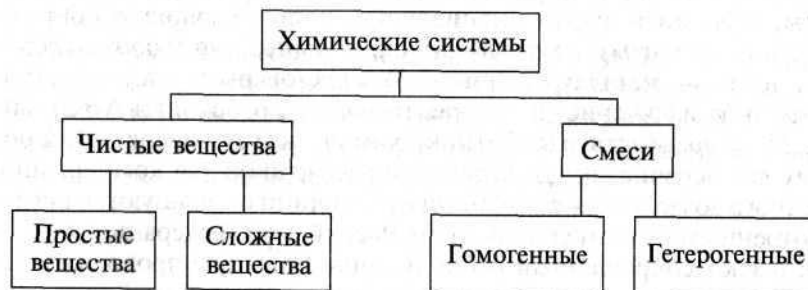
5. Какую роль играет внутримолекулярная водородная связь в организации структуры белков?

6. В чем, по-вашему, состоит социальная роль водородных связей? Ответ проиллюстрируйте примерами из практической жизни человека.

7. Приготовьте сообщение о химической природе негативных последствий курения и употребления алкоголя для организма человека.

### 3.5. Дисперсные системы

Классификацию химических систем с точки зрения их однородности и состава можно представить в виде схемы:



Чистые вещества встречаются редко. Строго говоря, абсолютно чистых веществ в природе не существует. Как бы мы ни старались очистить, например, воду, она будет содержать примеси других веществ, в частности растворенных в ней газов. Сверхчистый кремний, который применяют в электронной технике, содержит 99,999 999 999 % кремния. Однако  $1,0 \cdot 10^{-10}$  % все же приходится на примеси.

В химии очень важное значение имеет степень чистоты реактивов. Для ее характеристики даже введена специальная маркировка (табл. 3.1).

Даже незначительное количество примесей может существенно повлиять на свойства веществ: электро- и теплопроводность, температуру кипения и температуру плавления и даже на реакционную способность. Интересно отметить, что очень чистое железо практически не подвергается коррозии на воздухе!

Значительно чаще приходится иметь дело со смесями двух или более веществ. Смеси могут иметь произвольный состав, который, как правило, не выражается единой химической формулой.

Если смесь веществ однородна, т. е. между различными ее компонентами нет границы (поверхности) раздела, ее называют *гомогенной*. Примером гомогенных смесей могут служить растворы. Смеси могут состоять из веществ, которые практически не растворимы или ограниченно растворимы друг в друге. В этом случае их называют *гетерогенными* (неоднородными). Примером гетерогенной системы может служить молоко — мелкие капельки жира в водной среде.

Огромное значение в природе, технике, промышленности, в быту имеют гомогенные системы — растворы.

### Растворы

Образование раствора — это физико-химический процесс, т. е. помимо распределения частиц одного вещества среди частиц другого могут происходить химические явления: диссоциация электролита, образование гидратов.

! **Раствор** представляет собой гомогенную систему, состоящую из растворителя, частиц растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Растворы всегда однородны; по агрегатному состоянию могут представлять собой газ, жидкость или твердое вещество. Любые газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях, такие растворы чаще называют газовыми смесями. В жидкостях могут растворяться газы, другие жидкости и твердые вещества (агрегатное состояние такого раствора жидкое). Аналогично существуют

Типы дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название системы	Пример
Газ	Жидкость	Аэрозоль	Туман, облака, карбюраторная смесь бензина с воздухом в двигателе автомобиля
Газ	Твердое вещество	Аэрозоль	Дым, смог, пыль в воздухе
Жидкость	Газ	Пена	Газированные напитки, взбитые сливки
Жидкость	Жидкость	Эмульсия	Молоко, майонез, жидкие среды организма (плазма крови, лимфа), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, кариоплазма)
Жидкость	Твердое вещество	Золь, суспензия	Речной и морской ил, строительные растворы, пасты
Твердое вещество	Газ	Твердая пена	Керамика, пенопласты, полиуретан, поролон, пористый шоколад
Твердое вещество	Жидкость	Гель	Желе, желатин, косметические и медицинские средства (мази, тушь, помада)
Твердое вещество	Твердое вещество	Твердый золь	Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы

## Грубодисперсные системы

Грубодисперсными аэрозольными системами являются дым, смог (частицы твердых веществ в газовой среде), облака (мельчайшие капельки воды в газовой среде).

Более известны и применимы дисперсные системы, в которых средой выступает вода. Примером такой системы является строительная побелка.

Растворимость карбоната кальция (мела) очень мала ( $6,2 \times 10^{-4}$  г/100 г  $H_2O$ ). Попробуем приготовить из этого вещества и воды дисперсную систему. Как можно более тщательно разотрем мел в ступке, перенесем в стакан с водой и перемешаем. Получим мутную жидкость — дисперсную систему, называемую *суспензией*. Однако пройдет немного времени, и мел осядет на дно стакана, жидкость станет прозрачной. Под действием силы тяжести частицы твердого вещества оседают — *седиментируют*. Это доказательство того, что наша система получилась грубодисперсной. Полу-

растворы газов, жидкостей и твердых веществ в твердых веществах. Например, при кристаллизации расплава серебра и золота можно получить твердые растворы различного состава.

В любом растворе одно вещество «раздроблено» в среде другого до мельчайших частиц: молекул или ионов. Такие частицы невозможно увидеть даже «вооруженным» глазом, поскольку их размеры не превышают 1—5 нм (1 нм =  $10^{-9}$  м).

\* Раствор, в котором данное вещество при заданной температуре больше не растворяется, называют *насыщенным*.

Обычно растворимость веществ выражают максимальной массой растворенного вещества в 100 г растворителя с указанием температуры.

Например, при температуре 20 °С растворимость в воде сульфата бария составляет  $2,4 \cdot 10^{-4}$  г/100 г, сульфата кальция 0,203 г/100 г, сульфата магния — 44,5 г/100 г. Первое вещество условно считают нерастворимым в воде (растворимость менее 0,1 г в 100 г  $H_2O$ ), второе — малорастворимым (от 0,1 до 1,0 г в 100 г), третье — хорошо растворимым (более 1 г в 100 г воды).

Как вы уже знаете, состав растворов характеризуют массовой долей растворенного вещества.

## Дисперсные системы, их классификация

Далеко не все вещества растворимы друг в друге, т. е. образуют истинные растворы. Конечно, можно искусственно измельчить одно вещество и распределить его в объеме другого, но в любом случае такая система будет гетерогенной. Например, можно разбить жидкость на мельчайшие капельки и распылить их в газовую среду (допустим, с помощью аэрозольного баллончика). Раствором полученную систему назвать нельзя, даже мельчайшая капелька жидкости будет отделена от газа поверхностью раздела двух фаз: жидкой и газообразной. Аналогичную систему представляет собой зубная паста: мелкие частицы твердого вещества распределены в жидкости. Подобное состояние веществ получило название дисперсного.

! **Дисперсными** называют гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого.

\* Первое вещество, которое распределено в объеме второго, называют *дисперсной фазой*. Второе вещество, представляющее собой непрерывную фазу, носит название *дисперсионной среды*.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды различают восемь типов дисперсных систем (табл. 3.2).



чить дисперсную систему карбонат кальция — вода можно химическим способом: пропуская углекислый газ через известковую воду (раствор гидроксида кальция). При этом раствор мутнеет. Полученная система также грубодисперсная, через непродолжительное время в результате осаждения карбоната кальция она расслоится.

- ! Грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называют **суспензиями**.

Суспензиями являются многие краски, строительные растворы (побелка, цементный раствор, бетон). Особую группу составляют грубодисперсные системы, в которых концентрация дисперсной фазы относительно велика. Примерами таких систем могут служить пасты (в том числе зубная), кремы, мази.

Суспензии, в которых седиментация (оседание) идет очень медленно из-за малой разности плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы, называют *взвесьями*. Вода из грязной лужи, сколько ее не отстаивай, всегда остается мутноватой; в ней во взвешенном состоянии находятся мельчайшие частицы пыли.

Грубодисперсную систему можно получить из двух несмешивающихся друг с другом жидкостей. Если несколько капель растительного масла энергично взболтать в пробирке с несколькими миллилитрами воды, образуется мутная дисперсная система — *эмульсия*. Со временем она расслоится, поскольку представляет собой грубодисперсную систему.

Примерами эмульсий могут служить некоторые смазочно-охлаждающие жидкости, пестицидные препараты, лекарственные и косметические средства. Например, в медицинской практике применяют жировые эмульсии для энергетического обеспечения голодающего или ослабленного организма путем внутривенного введения. Типичные биологические эмульсии — это капельки жира в лимфе, кровь.

### Коллоидные системы

Коллоиды занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами.

На основании данных табл. 3.2 вы можете убедиться, что дисперсные системы чрезвычайно многообразны. Можно сказать, что они составляют основу всего живого мира. Распространенность их в быту, технике, промышленности также очень велика.

Большое значение имеют коллоидные системы для биологии и медицины. В состав любого живого организма входят твердые, жидкие и газообразные вещества, находящиеся в сложнейших взаимоотношениях друг с другом и окружающей средой. Цитоплазма

клеток обладает свойствами, характерными как для жидких, так и для студнеобразных веществ.

С химической точки зрения организм в целом — это сложная совокупность многих коллоидных систем, включающих в себя и жидкие коллоиды, и студни — гели.

Если частицы дисперсной фазы малы, коллоидная система напоминает истинный раствор, отсюда и происходит название — *коллоидный раствор*. Такая система образуется, например, при растворении небольшого количества яичного белка в воде.

Коллоидные растворы, как правило, опалесцируют, т.е. рассеивают падающий свет за счет частиц дисперсной фазы, размеры которых сравнимы с длиной волны излучения. При этом коллоидный раствор при освещении как бы светится сам. Характерным проявлением опалесценции является *эффект Тиндалля*. Он заключается в появлении опалесценции в коллоидном растворе светящейся дорожки при пропускании через него луча света (цв. вклейка, рис. 10). Такой эффект можно наблюдать, выпустив на луч лазерной указки немного аэрозоля.

Существует несколько основных способов получения коллоидных растворов. Один из них — дисперсионный, а проще говоря — дробление вещества на мелкие частицы в дисперсионной среде или вне ее. Такое дробление можно осуществлять механически с помощью специальных машин — коллоидных мельниц. Так получают, например, тушь, жидкие акварельные, вододисперсионные и вододисперсионные краски. Дробление можно проводить при помощи электрического тока (коллоидные растворы серебра, золота, платины) или ультразвука (коллоидные растворы гипса, графита, смол).

Важнейшими типами коллоидных систем являются *золи* и *гели*.

\* *Золи* — это коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой — твердое вещество.

Отдельные частицы золя изолированы друг от друга дисперсионной средой. С течением времени они могут укрупняться, сталкиваясь друг с другом. Такое явление получило название *коагуляция*. В результате действия силы тяжести такие частицы выпадают в осадок, происходит их *седиментация*.

Кроме коагуляции при длительном хранении гидрофильные золи могут превращаться в *гели* — особое студнеобразное коллоидное состояние. При этом отдельные частицы золя связываются друг с другом, образуя сплошную пространственную сетку.

Гели широко распространены в нашей повседневной жизни. Любому известны пищевые гели (зефир, мармелад, холодец, заливное), косметические (гель для душа, кремы), медицинские (мази, пасты). Однако немногие знают, что хрящи, сухожилия, волосы представляют собой биологические гели, а опал, жемчуг, сердолик, халцедон — минеральные.

Для некоторых гелей характерно явление *синерезиса* (или *расслоения*) — самопроизвольного выделения жидкости. Чаще всего с явлением синерезиса приходится бороться, поскольку именно оно определяет сроки годности пищевых, косметических, медицинских гелей. Например, при длительном хранении мармелад или торт «Птичье молоко» выделяют жидкость, становятся непригодными к употреблению. Однако в некоторых случаях синерезис — великое благо. Благодаря биологическому синерезису мы наблюдаем такое явление, как свертывание крови, суть которого состоит в превращении растворимого белка фибриногена в нерастворимый — фибрин.

? 1. На какие группы делят чистые вещества? Существуют ли абсолютно чистые вещества? Будет ли дистиллированная вода чистым веществом?

2. Как классифицируют химические реактивы по степени чистоты?

3. Дайте определение истинных растворов. Как выражают состав истинных растворов?

4. В 150 мл воды растворили 33,6 л аммиака (н. у.). Найдите массовую долю аммиака в полученном растворе.

5. Чем отличаются дисперсные системы от истинных растворов? На какие группы их делят? Приведите примеры и покажите значение этих систем в природе и жизни человека.

6. Что такое суспензии? Эмульсии? Что между ними общего и чем они отличаются? Приведите примеры суспензий и эмульсий, с которыми вы сталкиваетесь на производственной практике.

7. Чем отличаются коллоидные растворы от истинных? Как их различить опытным путем?

8. Охарактеризуйте понятие «золи». На какие группы делят золи? Приведите примеры и расскажите об их значении.

9. Охарактеризуйте понятие «гели». На какие группы делят гели? Приведите примеры каждой из групп гелей и расскажите об их значении.

10. Охарактеризуйте явления коагуляции и синерезиса.

11. Какое практическое значение имеет синерезис в промышленном производстве?

12. В чем суть биологического синерезиса — свертывания крови? Расскажите о его значении и условиях, необходимых для его протекания. Как называется болезнь, при которой этот биологический синерезис затруднен?

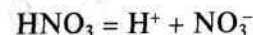
## ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

### 4.1. Электролиты и неэлектролиты

Истинные растворы бывают молекулярными, ионно-молекулярными и ионными. Если под действием растворителя вещество переходит в раствор в виде молекул, т. е. сохраняет молекулярную структуру, то в растворе присутствуют частицы растворителя и молекулы растворенного вещества. Такие вещества называют *неэлектролитами*. Согласно химической теории растворов Д. И. Менделеева каждая молекула неэлектролита окружена молекулами воды — так называемой *гидратной оболочкой*. К неэлектролитам относятся многие органические вещества: формальдегид, мочевины, сахара.

В первой половине XIX в. было обнаружено, что растворы некоторых веществ проводят электрический ток. М. Фарадей назвал такие вещества *электролитами*. Следовательно, в растворах электролитов имеются заряженные частицы, участвующие в переносе электрического заряда от одного электрода к другому.

Шведский химик С. Аррениус в 1887 г. предположил, что вещества-электролиты в водном растворе «дробятся» не до молекул, а до более мелких частиц — ионов:



! Процесс распада вещества на ионы при его растворении или расплавлении называют **электролитической диссоциацией**.

Вещества-электролиты построены за счет ковалентных полярных или ионных связей.

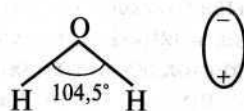
С. Аррениус, который придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействия электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы. Русские химики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский применили для объяснения электроли-



Сванте Август Аррениус  
(1859—1927)

тической диссоциации химическую теорию растворов Д. И. Менделеева и доказали, что при растворении электролита происходит его химическое взаимодействие с водой, в результате которого электролит диссоциирует на ионы. И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский считали, что в растворах находятся не свободные, не «голые» ионы, а гидратированные, т. е. «одетые в шубку» из молекул воды.

Молекулы воды представляют собой диполи: имеют два полюса: (+) и (-). Атомы водорода расположены под углом  $104,5^\circ$ , благодаря чему молекула обладает угловой формой:



Как правило, легче всего диссоциируют вещества с ионной связью и соответственно с ионной кристаллической решеткой, так как они уже состоят из готовых ионов. При их растворении диполи воды ориентируются противоположно заряженными концами вокруг положительных и отрицательных ионов электролита. Между ионами электролита и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает и происходит переход ионов из кристалла в раствор (рис. 4.1). Очевидно, что последовательность процессов, происходящих при диссоциации веществ с ионной связью (солей и щелочей), будет такой:

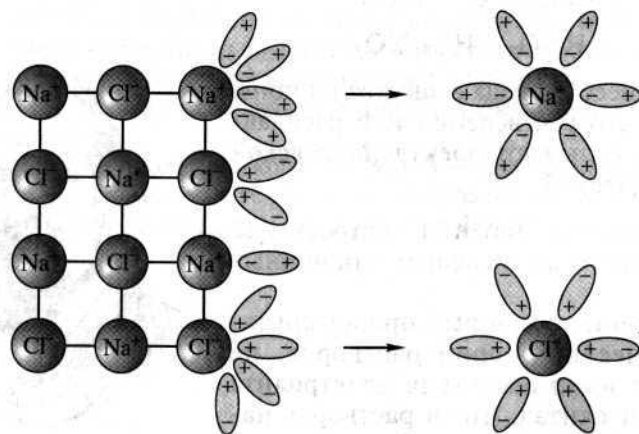


Рис. 4.1. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия на гидратированные ионы

- 1) ориентация молекул — диполей воды около ионов кристалла;
- 2) гидратация (взаимодействие с молекулами воды) ионов поверхностного слоя кристалла;
- 3) диссоциация (распад) кристалла электролита на гидратированные ионы.

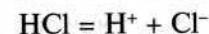
Упрощенно происходящие процессы можно описать, например, для хлорида натрия с помощью следующего уравнения:



Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых построены за счет ковалентной полярной связи (например, молекулы хлороводорода  $\text{HCl}$ ). Только в этом случае под влиянием диполей воды происходит превращение ковалентной полярной связи в ионную и последовательность процессов, происходящих при этом, будет такая:

- 1) ориентация молекул воды вокруг полюсов молекулы электролита;
- 2) гидратация молекул электролита;
- 3) ионизация (превращение ковалентной полярной связи в ионную) молекул электролита;
- 4) диссоциация (распад) молекул электролита на гидратированные ионы (рис. 4.2).

Запишем в упрощенном виде уравнение диссоциации хлороводорода:



Следует учитывать, что в растворах электролитов хаотически движущиеся гидратированные ионы могут сталкиваться и вновь

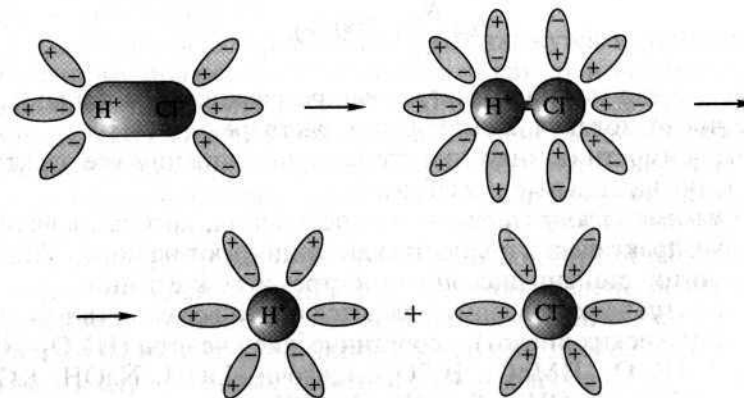


Рис. 4.2. Схема электролитической диссоциации полярной молекулы хлороводорода на гидратированные ионы

объединяться между собой. Этот обратный процесс называют *ассоциацией*.

Следует также принять во внимание, что свойства гидратированных ионов отличаются от свойств негидратированных. Например, негидратированный белый ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  в безводных кристаллах сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$  в гидратированном состоянии  $\text{Cu}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  окрашен в голубой цвет. Число молекул воды, входящих в состав гидратированных ионов, может быть как постоянным, так и переменным.

Для количественной оценки способности электролита распадаться на ионы введено понятие степени электролитической диссоциации.

! **Степенью электролитической диссоциации** ( $\alpha$ ) называют отношение числа молей электролита, распавшегося на ионы ( $n_d$ ), к общему числу молей электролита ( $n_\Sigma$ ) в растворе:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_\Sigma} (\cdot 100 \%).$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах.

Физический смысл этой величины заключается в том, что она показывает долю электролита, распавшегося на ионы. Степень диссоциации является безразмерной величиной и может принимать значения от нуля до единицы (или от 0 до 100 %).

Для веществ молекулярного строения (например, органических или неорганических кислот) степень диссоциации можно выразить через число молекул электролита:

$$\alpha = \frac{N_d}{N_\Sigma} (\cdot 100 \%),$$

где  $N_d$  — число молекул электролита, распавшихся на ионы;  $N_\Sigma$  — общее число молекул электролита в растворе.

В зависимости от значения степени диссоциации все электролиты делят на сильные и слабые.

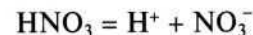
\* **Сильные электролиты** — это соединения, которые в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. У таких электролитов степень диссоциации стремится к единице.

Сильными электролитами являются почти все соли (в том числе и органических кислот), неорганические кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), щелочи ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ).

\* **Слабые электролиты** в незначительной степени распадаются на ионы, их степень диссоциации стремится к нулю.

К слабым электролитам относятся органические кислоты, многие неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ), гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , вода.

Сильные электролиты диссоциируют необратимо, например:



Слабые электролиты диссоциируют обратимо, например:



Степень электролитической диссоциации зависит от ряда факторов.

В первую очередь способность вещества к диссоциации определяется природой электролита. Например, сила галогеноводородных кислот ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) растет от  $\text{HF}$  к  $\text{HI}$ . Аналогично, изменяются (растут) щелочные свойства гидроксидов щелочных металлов от  $\text{LiOH}$  к  $\text{CsOH}$ . (*Объясните, почему?*)

Немаловажное значение имеет и природа растворителя; при этом чем полярнее растворитель, тем выше степень диссоциации растворенного вещества.

Степень диссоциации электролита зависит от температуры: увеличение температуры способствует диссоциации.

Степень диссоциации зависит от концентрации электролита в растворе: разбавление раствора всегда усиливает диссоциацию вещества.

Суммируя сказанное, сформулируем **основные положения теории электролитической диссоциации**.

1. По способности проводить электрический ток в растворах (или расплавах) все вещества делят на электролиты и неэлектролиты.

2. Электролиты в растворах (или в расплавах) распадаются на ионы — диссоциируют.

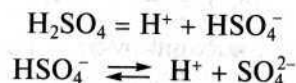
3. Положительно заряженные ионы движутся к отрицательно заряженному полюсу источника тока — катоду и называются *катионами* (катионы металлов  $\text{M}^{n+}$ , катион водорода  $\text{H}^+$  и катион аммония  $\text{NH}_4^+$ ). Отрицательно заряженные ионы движутся к положительно заряженному полюсу источника тока — аноду и называются *анионами* (гидроксид-анион  $\text{OH}^-$  и анионы кислотных остатков  $\text{A}^{n-}$ ).

4. Разные электролиты по-разному диссоциируют на ионы. Количественно эту способность характеризует степень электролитической диссоциации. В случае сильных электролитов степень диссоциации стремится к единице, так как они диссоциируют необратимо, в случае слабых электролитов — к нулю, так как последние диссоциируют обратимо.

5. В зависимости от характера образуемых в результате диссоциации ионов все электролиты делят на три класса.

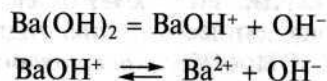
\* **Кислоты** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, но преимущественно протекает диссоциация по первой ступени, например:



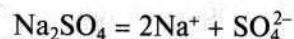
\* **Основания** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы металла и анионы гидроксогрупп.

Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, но преимущественно протекает диссоциация по первой ступени, например:



\* **Соли** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы металла и анионы кислотного остатка.

Средние соли диссоциируют в одну степень:



6. Свойства электролитов определяются свойствами тех ионов, которые они образуют при диссоциации, и описываются с помощью ионных уравнений.

1. Какие вещества называют электролитами, а какие — неэлектролитами? Приведите примеры.
2. Дайте определение явления электролитической диссоциации. Кто автор теории электролитической диссоциации?
3. Какой вклад русские химики внесли в развитие теории электролитической диссоциации?
4. Как диссоциируют вещества с ионной связью?
5. Как диссоциируют вещества с ковалентной связью?
6. Чем отличаются гидратированные ионы от негидратированных? Сказывается ли отличие в строении этих ионов на их физических и химических свойствах?
7. Какая величина характеризует способность электролита к диссоциации? От чего она зависит? Приведите примеры.
8. Чем отличается диссоциация сильных электролитов от диссоциации слабых? Напишите уравнение диссоциации веществ:  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ .
9. Какие вещества в свете теории электролитической диссоциации называют кислотами? Основаниями? Солями?
10. В 1 л воды растворили 171 г сульфата алюминия. Какое количество вещества ионов каждого типа будет содержать этот раствор? Какова степень электролитической диссоциации веществ данного типа?

## 4.2. Кислоты

Напомним определение кислот в свете теории электролитической диссоциации.

! **Кислоты** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотного остатка.

### Классификация кислот

Кислоты — это многочисленный класс соединений, поэтому нуждается в классификации, т.е. делении на группы по определенным признакам (табл. 4.1).

Таблица 4.1

#### Варианты классификации кислот

Признак классификации	Группа кислот	Пример
Наличие атомов кислорода	Кислородсодержащие	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , карбоновые кислоты (например, предельные $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ )
	Бескислородные	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$
Основность (число атомов водорода в молекуле, способных замещаться на металл)	Одноосновные	$\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$
	Двухосновные	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$
	Трехосновные	$\text{H}_3\text{PO}_4$
Растворимость в воде	Растворимые	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HCOOH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$
	Нерастворимые	$\text{H}_2\text{SiO}_3$ , жирные кислоты (например, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ )
Летучесть	Летучие	$\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$
	Нелетучие	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , высшие (жирные) кислоты
Степень электролитической диссоциации	Сильные ( $\alpha \rightarrow 1$ )	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HClO}_4$
	Слабые ( $\alpha \rightarrow 0$ )	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$
Стабильность	Стабильные	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{HCl}$
	Нестабильные	$\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{H}_2\text{SiO}_3$

## Кислоты в природе

Этот класс соединений широко распространен в природе.

В желудке человека содержится сильная бескислородная одноосновная соляная кислота — своеобразный санитарный кордон для микробов, которые попадают в желудок вместе с пищей. Эти непрошеные гости безжалостно «расстреливаются» катионами водорода, и только те из них, которые не восприимчивы к этим «химическим пулям» — как бы защищены от них «бронезилетами», выживают в кислотной среде желудочного сока и приносят немало неприятностей (микробы, вызывающие дизентерию, брюшной тиф и др.). Кроме санитарной роли соляная кислота желудка создает благоприятную среду для работы фермента желудочного сока пепсина, который расщепляет сложные белки до более простых.

Следовательно, соляная кислота — необходимое для пищеварения вещество. При недостаточной кислотности желудочного сока больным предписывают принимать аптечные препараты соляной кислоты.

Однако и избыток соляной кислоты в желудке грозит дискомфортом, который известен под заурядным названием изжога. В этом случае нередко избыток кислоты нейтрализуется с помощью минеральных карбонатных и гидрокарбонатных вод или обыкновенной пищевой соды.

Еще большее многообразие в природе органических кислот: лимонная кислота содержится в лимонах, яблочная — в яблоках, щавелевая — в листьях щавеля (рис. 4.3).

Муравьи защищаются от врагов, разбрызгивая едкие капельки муравьиной кислоты. Эта кислота содержится в пчелином яде и в жгучих волосках крапивы.

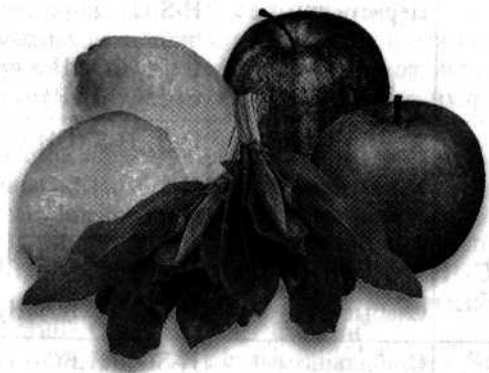


Рис. 4.3. Источники органических кислот: лимоны, яблоки, щавель

При скисании виноградного сока получается уксусная кислота, а при скисании молока — молочная. Эта же кислота образуется при квашении капусты и силосовании кормов для скота.

Помогает сохранять свежими ягоды клюквы и брусники в течение многих месяцев содержащаяся в них бензойная кислота.

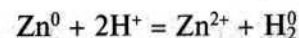
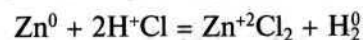
## Химические свойства кислот

Кислый вкус, действие на индикаторы, электрическая проводимость, взаимодействие с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями — все эти свойства являются общими для неорганических кислот. Общие свойства кислот определяются их диссоциацией с образованием общего иона — катиона водорода.

**Взаимодействие растворов кислот с металлами.** Это взаимодействие происходит при соблюдении ряда условий:

- металл должен находиться в ряду напряжений левее водорода;
- в результате реакции должна образовываться растворимая соль, так как в противном случае она покроет металл осадком и доступ кислоты к металлу прекратится;
- для этих реакций не рекомендуется использовать щелочные металлы; (Почему?)
- по-особому взаимодействуют с металлами концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации.

Например, взаимодействием соляной кислоты с цинком получают водород по реакции Кавендиша. Для этой реакции рациональнее использовать не аппарат Киппа, а прибор Кирюшкина (рис. 4.4):



Отдельно остановимся на особенностях взаимодействия с металлами концентрированной серной кислоты и азотной кислоты любой концентрации. Эти кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений как до водорода, так и после водорода, никогда не образуя при этом водород. В результате реакций этих кислот с металлами образуются соль, вода и продукт восстановления сульфат- или нитрат-анионов.

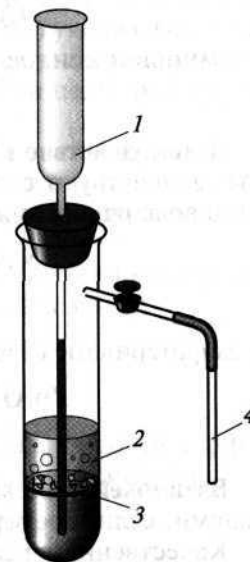
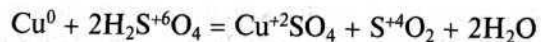


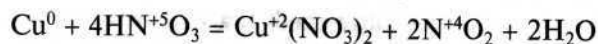
Рис. 4.4. Прибор Кирюшкина для получения водорода на лабораторных занятиях:

1 — воронка; 2 — пробирка с раствором соляной кислоты; 3 — прокладка с кусочками цинка; 4 — газоотводная трубка с краном

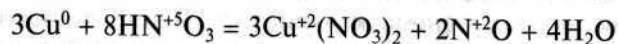
Так, при взаимодействии серной кислоты с медью образуется оксид серы(IV):



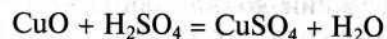
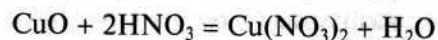
При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с медью образуется бурый оксид азота(IV):



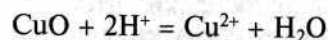
Аналогичная реакция с разбавленной азотной кислотой в качестве продукта восстановления нитрат-иона дает бесцветный оксид азота(II):



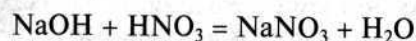
**Взаимодействие кислот с оксидами металлов.** С основными и амфотерными оксидами взаимодействуют все сильные кислоты, если образуется растворимая соль, например:



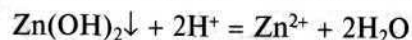
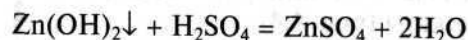
Запишем ионное уравнение реакции в общем виде:



**Взаимодействие кислот с гидроксидами металлов.** Все кислоты взаимодействуют с основаниями (со щелочами и нерастворимыми в воде основаниями):

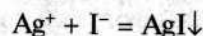
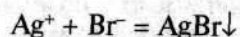
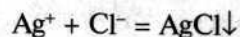


и амфотерными гидроксидами:

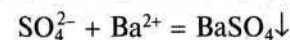
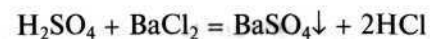


**Взаимодействие кислот с солями.** Кислоты взаимодействуют с солями, если в результате реакции образуется осадок или газ.

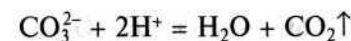
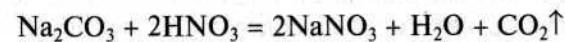
Качественной реакцией на галогенид-ионы (кроме фторид-ионов) является реакция с нитратом серебра (точнее, с катионом серебра, так как  $\text{AgNO}_3 = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ):



Качественной реакцией на серную кислоту и ее соли является реакция с раствором соли бария:



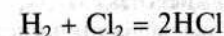
Качественной реакцией на соли угольной кислоты (карбонат- или гидрокарбонат-ионы) является их взаимодействие с кислотами:



**Взаимодействие концентрированной серной кислоты с органическими соединениями.** Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества (цв. вклейка, рис. 11), так как является очень гигроскопичной. (Вспомните правило разбавления серной кислоты!)

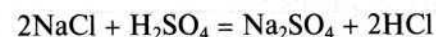
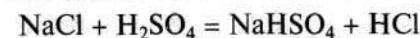
### Основные способы получения кислот

Бескислородные кислоты получают двумя основными способами. Первый заключается в синтезе соответствующих водородных соединений неметаллов из простых веществ с последующим растворением их в воде. Так в промышленности получают хлороводородную (соляную) кислоту:

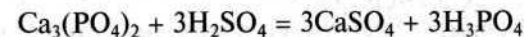
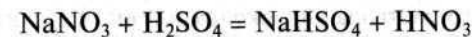


Аналогично можно получить и другие галогеноводородные кислоты.

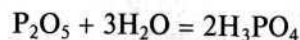
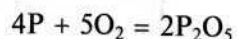
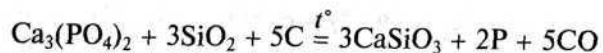
Второй способ заключается в вытеснении галогеноводородов из твердых солей концентрированной серной кислотой:



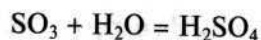
Кроме бескислородных кислот вытеснением из солей серной кислотой получают также некоторые кислородные кислоты:



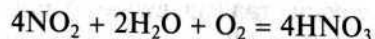
В последнем случае кислоту отделяют от малорастворимого сульфата кальция фильтрованием или отстаиванием. Поскольку получающаяся ортофосфорная кислота содержит определенную долю примесей, ее используют для производства фосфорных удобрений. Чистую фосфорную кислоту получают термическим способом в несколько стадий, используя в качестве сырья фосфат кальция. Из него вначале получают фосфор, который окисляют до оксида фосфора(V), а затем последний растворяют в воде:



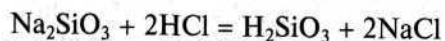
Аналогично взаимодействием кислотного оксида с водой получают многие другие кислородсодержащие кислоты:



Способом получения азотной кислоты является растворение в воде оксида азота(IV) в присутствии кислорода:



Малорастворимую кремниевую кислоту можно получить реакцией обмена между растворимым в воде силикатом и, например, соляной кислотой:

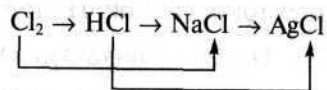


? 1. Дайте определение кислотам исходя из их состава.  
2. Дайте определение кислотам с точки зрения теории электролитической диссоциации.

3. На какие группы делят кислоты?

4. Исходя из признаков классификации кислот дайте полную характеристику азотной и фосфорной кислотам.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. В 200 мл воды растворили 33,6 л бромоводорода (н.у.). Определите массовую долю соляной кислоты в растворе.

7. На полную нейтрализацию 110 г раствора серной кислоты потребовалось 80 г 10%-го раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю кислоты в исходном растворе.

8. Выведите формулу кислоты, если известно, что в ее состав входят 2,13 % водорода, 29,79 % азота и 68,08 % кислорода.

9. К 980 мл 40%-го раствора серной кислоты (плотность 1,3 г/мл) добавили 120 мл воды. Найдите массовую долю кислоты в полученном растворе.

10. К 630 мл 20%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,12 г/мл) добавили 126 г кислоты. Найдите массовую долю кислоты в полученном растворе.

11. Предложите способ, как можно обнаружить наличие кислоты в продуктах питания?

### 4.3. Основания

Напомним определение оснований в свете теории электролитической диссоциации.

! **Основания** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы металла и анионы гидроксогрупп.

#### Классификация оснований

Признаки классификации оснований схожи с признаками классификации кислот, в чем вы можете убедиться, ознакомившись с табл. 4.2.

Таблица 4.2

Варианты классификации оснований

Признак классификации	Группа оснований	Пример
Наличие атомов кислорода	Кислородсодержащие	КОН, Sr(OH) <sub>2</sub>
	Бескислородные	Аммиак NH <sub>3</sub>
Кислотность (число групп OH <sup>-</sup> в составе или число присоединяемых H <sup>+</sup> )	Однокислотные	NaOH, NH <sub>3</sub> , гидроксид таллия(I) TlOH
	Двухкислотные	Ca(OH) <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>
	Трехкислотные	La(OH) <sub>3</sub> , Tl(OH) <sub>3</sub>
Растворимость в воде	Растворимые	NaOH, КОН, Ba(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , Sr(OH) <sub>2</sub>
	Нерастворимые	Cr(OH) <sub>2</sub> , Mn(OH) <sub>2</sub>
Степень электролитической диссоциации	Сильные (α → 1)	Щелочи LiOH—FrOH, Ca(OH) <sub>2</sub> —Ra(OH) <sub>2</sub> , TlOH
	Слабые (α → 0)	Нерастворимые основания, NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
Летучесть	Летучие	NH <sub>3</sub>
	Нелетучие	Щелочи, нерастворимые основания
Стабильность	Стабильные	NaOH, Ba(OH) <sub>2</sub>
	Нестабильные	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O $\begin{cases} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow \end{cases}$

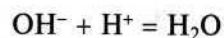
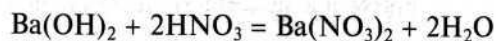


## Химические свойства оснований

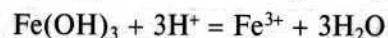
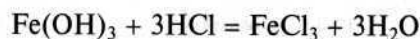
Водные растворы щелочей мылкие на ощупь, разъедают кожу, ткань, изменяют окраску индикаторов. Общие свойства щелочей связаны с наличием в их растворах общего иона  $\text{OH}^-$ . Нерастворимые основания этими свойствами не обладают.

**Взаимодействие оснований с кислотами.** Все группы оснований (см. табл. 4.2) объединяет их общее свойство — взаимодействие с кислотами с образованием солей. В эту реакцию вступают все основания: и щелочи, и нерастворимые гидроксиды металлов.

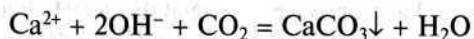
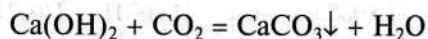
Реакция нейтрализации между щелочью и кислотой рассмотрена в подразд. 4.2:



Также выше было рассмотрено взаимодействие кислот с нерастворимыми основаниями и амфотерными гидроксидами:

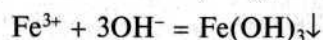
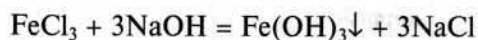


**Взаимодействие оснований с кислотными оксидами.** Это свойство характерно для щелочей. Например, для обнаружения углекислого газа в роли реактива используют известковую воду и, наоборот, для распознавания раствора гидроксида кальция применяют углекислый газ. В обоих случаях происходит один и тот же химический процесс — одна и та же качественная реакция:



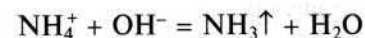
**Взаимодействие оснований с солями.** Эта реакция подчиняется общему правилу: взаимодействие между электролитами имеет место, если в результате образуются осадок, или газ, или малодиссоциирующее вещество (вода).

Нерастворимые гидроксиды металлов могут быть получены взаимодействием их солей со щелочами:



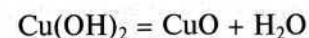
Свежеполученные осадки нерастворимых гидроксидов показаны на рис. 12 (цв. вклейка).

Примером реакции между щелочью и солью, протекающей с образованием газа, может служить качественная реакция на соли аммония, т. е. качественная реакция на катион аммония:



Выделяющийся аммиак обнаруживают либо по запаху, либо по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, либо по появлению белого «дыма» при поднесении палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

**Разложение нерастворимых оснований.** При нагревании нерастворимые основания и амфотерные гидроксиды разлагаются на соответствующий оксид металла и воду:

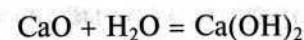


## Получение оснований

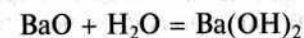
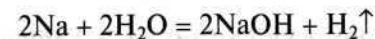
В промышленности щелочи получают электролизом растворов солей щелочных металлов:



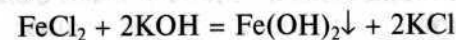
Гидроксиды щелочноземельных металлов получают обжигом их карбонатов с последующим гашением образующихся оксидов водой:



В лабораторных условиях щелочи можно получить взаимодействием щелочного или щелочноземельного металла или их оксидов с водой:



Малорастворимые основания получают реакцией обмена между растворами щелочи и соли соответствующего металла:



- ?
1. Дайте определение основаниям исходя из их состава.
  2. Дайте определение основаниям с точки зрения теории электролитической диссоциации.
  3. На какие группы делят основания?
  4. Исходя из признаков классификации оснований дайте полную характеристику гидроксида бария и аммиака.

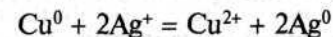
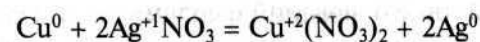
Варианты классификации солей

Соли	Характеристика	Пример
Средние (нормальные)	Продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на металл или ион $\text{NH}_4^+$	$\text{NaCl}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$
Кислые	Продукт неполного замещения атомов водорода в кислоте на металл	Гидрокарбонат натрия $\text{NaHCO}_3$ , дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Основные	Продукт неполного замещения гидроксогрупп в основании на кислотный остаток	Гидрокарбонат меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , гидроксохлорид цинка $\text{ZnOHCl}$

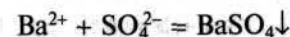
**Взаимодействие солей с металлами.** Повторим условия, при которых возможно взаимодействие солей с металлами:

- металл должен находиться в ряду напряжений левее металла, образующего соль;
- в результате реакции должна образоваться растворимая соль, так как в противном случае она покроет металл осадком и доступ ионов металла соли к металлу прекратится;
- для этих реакций не рекомендуется использовать щелочные металлы, так как они активно взаимодействуют с водой.

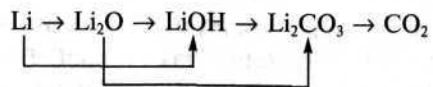
На рис. 13 (цв. вклейка) показан результат реакции замещения медью серебра:



**Взаимодействие солей с другими солями.** Условием для осуществления такой реакции является образование осадка. Так, при определении катионного и анионного состава какой-либо соли проводят качественные реакции с помощью определенных реагентов, в роли которых часто выступают другие соли. Например, чтобы доказать состав хлорида бария, необходимо провести качественную реакцию на катион  $\text{Ba}^{2+}$  с раствором сульфата натрия:



5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. В 120 мл воды растворили 48 г гидроксида натрия, содержащего 5 % примесей. Найдите массовую долю щелочи в полученном растворе.

7. При взаимодействии 585 г 20%-го раствора хлорида аммония с необходимым количеством  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  было получено 33,6 л аммиака (н.у.). Сколько это составляет процентов от теоретически возможного?

8. В 740 г 2%-го раствора гидроксида бария растворили 7,4 г щелочи. Найдите массовую долю гидроксида бария в полученном растворе.

9. В любой домашней аптечке обязательно содержится пузырек или ампула с нашатырным спиртом — 10%-м раствором аммиака в воде. Сколько миллилитров газообразного аммиака (н.у.) и граммов воды содержится в одной ампуле, масса раствора в которой 2 г?

10. Найдите массу осадка, образовавшегося при добавлении к 160 г 2%-го раствора сульфата меди(II) необходимого количества раствора гидроксида натрия. Какое количество вещества гидроксида натрия вступило в реакцию?

#### 4.4. Соли

Напомним определение солей в свете теории электролитической диссоциации.

- ! **Соли** — это электролиты, которые диссоциируют на катионы металла и анионы кислотного остатка.

#### Классификация солей

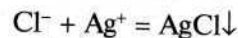
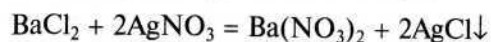
В начале XIX в. шведский химик Й. Я. Берцелиус сформулировал определение солей как продуктов реакций кислот с основаниями или соединений, полученных замещением атомов водорода в кислоте на металл. По этому признаку различают соли средние, кислые и основные (табл. 4.3). (*Обратите внимание на названия основных солей.*)

Приведенное выше определение справедливо только для средних, или нормальных, солей.

#### Химические свойства солей

**Взаимодействие солей с кислотами и основаниями.** Эти свойства солей были рассмотрены в подразд. 4.2, 4.3.

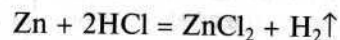
и качественную реакцию на анион  $\text{Cl}^-$  с раствором нитрата серебра:



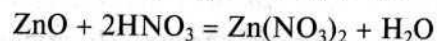
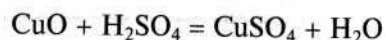
### Способы получения солей

Рассмотрение способов получения солей позволяет повторить свойства основных классов неорганических соединений, акцентируя внимание на тех свойствах, в результате которых образуются соли.

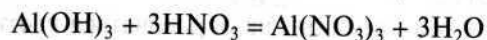
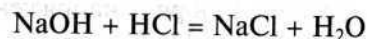
1. Взаимодействие кислот с металлами:



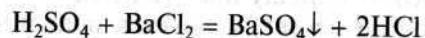
2. Взаимодействие кислот с оксидами металлов:



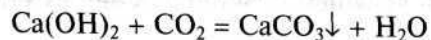
3. Взаимодействие кислот с гидроксидами металлов:



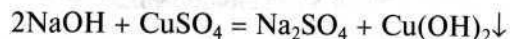
4. Взаимодействие кислот с солями:



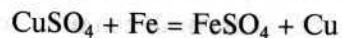
5. Взаимодействие оснований с кислотными оксидами:



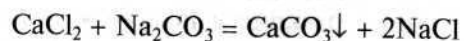
6. Взаимодействие оснований с солями:



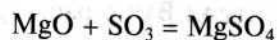
7. Взаимодействие солей с металлами:



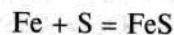
8. Взаимодействие солей с другими солями:



9. Взаимодействие основных оксидов с кислотными:



10. Взаимодействие металла с неметаллом:



### Отдельные представители солей

**Хлорид натрия  $\text{NaCl}$ .** Минерал хлорида натрия называют *каменной солью*, или *галитом* (цв. вклейка, рис. 14, 15). В быту эта соль известна под прозаическим названием — *поваренная*. Без этой соли невозможна жизнь животных и человека, так как она обеспечивает важнейшие физиологические процессы в организмах: в крови человека и животных хлорид натрия создает необходимые условия для существования эритроцитов, в желудке образует соляную кислоту, без которой было бы невозможно переваривание и усвоение пищи. Необходимость соли для жизни человека была известна с глубочайшей древности. Значение соли отражено в многочисленных пословицах, поговорках, обычаях. «Хлеб да соль» — вот одно из пожеланий, которым русские люди с давних пор обменивались друг с другом во время приема пищи, подчеркивая равноценное с хлебом значение соли. Хлеб и соль стали символом гостеприимства и радушия русской нации.

Говорят: «Чтобы узнать человека, надо с ним пуд соли съесть». Оказывается, ждать не так уж долго: за два года двое съедают пуд (16 кг) соли (за год каждый человек с пищей потребляет от 3 до 5,5 кг соли).

В названиях многих городов и поселков разных стран присутствует слово соль: Соликамск, Солигорск, Соль-Илецк, Усолье, Усолье-Сибирское, Солт-Лейк-Сити, Солтвилль, Зальцбург и др.

Соль образует мощные отложения. В Соль-Илецке, например, толщина пласта соли превышает 1,5 км. Соли, находящейся в озере Баскунчак в Астраханской области, хватит нашей стране на 400 лет. В Африке основную массу соли добывают из соляных озер (цв. вклейка, рис. 16).

Огромные количества соли содержат в себе воды морей и океанов. Солью, извлеченной из Мирового океана, можно было бы засыпать всю сушу земного шара слоем в 130 м.

Хлорид натрия — это не только консервант продуктов и обязательный атрибут обеденного стола, но также и ценное химическое сырье. С помощью электролиза расплава или раствора хлорида натрия получают нужные для неорганического синтеза вещества. (*Вспомните, какие?*)

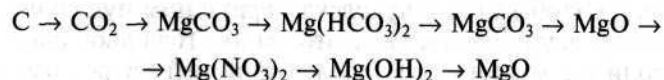
**Гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ .** Эта соль, часто используемая в быту, известна под названием *питьевая*, или *пищевая, сода*. Используется как источник углекислого газа (разрыхлителя теста) при выпечке хлеба и изготовлении кондитерских изделий; в производстве безалкогольных напитков, искусственных минеральных вод; в огнетушителях.

Применение гидрокарбоната натрия в качестве разрыхлителя теста основано на реакции



**Гидрокарбонат меди(II) ( $\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .** В отличие от кислых почти все основные соли в воде нерастворимы. Наиболее известной основной солью является гидрокарбонат меди(II), более известный под названием *малахит* — красивейший минерал изумительного зеленого цвета. Малахит — это неодоушевленный герой знаменитых уральских сказов П. Бажова, вспомните хотя бы его «Малахитовую шкатулку».

1. Дайте определение солям исходя из состава этих соединений. Для какой группы солей это определение справедливо?
2. Как классифицируют соли? Чем отличаются основные и кислые соли? Что между ними общего?
3. Напишите уравнения всех возможных реакций, с помощью которых можно получить сульфат железа(II).
4. Как человек использует в быту превращение кислых солей в средние?
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Сколько граммов гидрокарбоната натрия (разрыхлителя теста) потребуется для получения 200 мл газов (н.у.)?
7. Подготовьте сообщение на тему: «История содового производства и значение соды в народном хозяйстве».

## 4.5. Оксиды

Среди неорганических бинарных соединений (хлоридов, гидридов, фосфидов, нитридов и др.) наибольшее значение имеют оксиды.

- ! **Оксиды** — это сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления -2.

Это определение позволяет исключить из числа оксидов те вещества, которые к ним не имеют никакого отношения, а именно: пероксиды (например,  $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ ), а также фториды кислорода (например,  $\text{O}^{+2}\text{F}_2$ ).

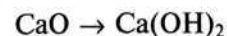
### Классификация оксидов

Класс оксиды делят на два больших подкласса.

1. **Несолеобразующие оксиды.** Это оксиды, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями и поэтому солей на образуют. Такими оксидами являются  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ .

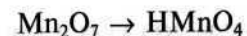
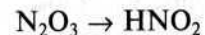
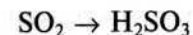
2. **Солеобразующие оксиды.** Эти оксиды в свою очередь делятся на три группы.

1. **Основные оксиды** — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания, например:



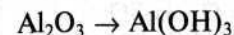
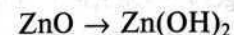
Как правило, основные оксиды — это оксиды металлов в степени окисления +1, +2, но и здесь есть исключения; например,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$  и некоторые другие оксиды относят к амфотерным.

2. **Кислотные оксиды** — это оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты, например:

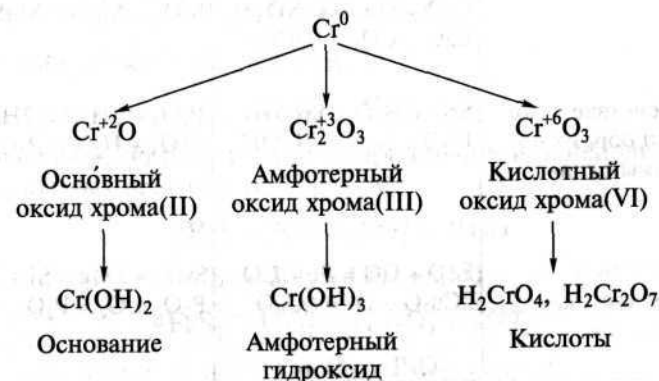


Как правило, кислотные оксиды — это оксиды неметаллов или металлов в высокой степени окисления.

3. **Амфотерные оксиды** — это оксиды, которым соответствуют амфотерные гидроксиды; например:



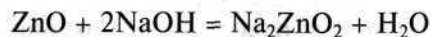
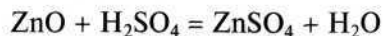
Если металл проявляет ряд степеней окисления, то, как правило, оксид и гидроксид с низшей степенью окисления являются основными, с высшей — кислотными, а с промежуточной — амфотерными, например:



### Химические свойства оксидов

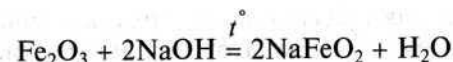
Химические свойства основных и кислотных оксидов сопоставлены в табл. 4.4

Основным химическим свойством амфотерных оксидов является их взаимодействие как с кислотами, так и со щелочами с образованием солей:

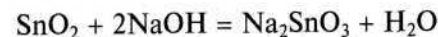


Следовательно, амфотерным оксидам присущи свойства как основных, так и кислотных оксидов. У различных амфотерных оксидов эта двойственность может быть выражена в разной степени. Например, оксид цинка одинаково легко растворяется и в кислотах, и в щелочах, т. е. у этого оксида основная и кислотная функции выражены примерно в равной степени. Оксид железа(III)

обладает преимущественно основными свойствами, и кислотные свойства проявляет только при взаимодействии со щелочами при высокой температуре:



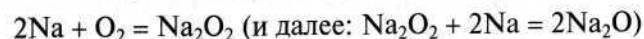
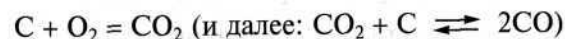
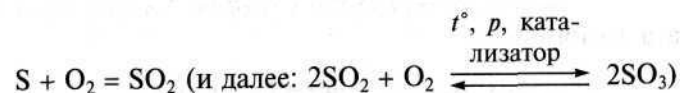
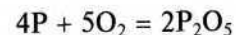
У амфотерного оксида олова(IV) преобладают, наоборот, кислотные свойства:



### Получение оксидов

Оксиды получают прямым синтезом, окислением и разложением сложных веществ.

1. Оксиды получают прямым синтезом: взаимодействием простых веществ с кислородом:

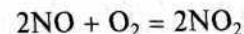


Исключение составляют благородные газы, галогены, золото и платина.

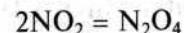
При температуре электрической дуги азот взаимодействует с кислородом с образованием оксида азота(II):



далее оксид азота(II) окисляется:



а оксид  $\text{NO}_2$  может димеризоваться:



2. Оксиды могут быть получены при полном или неполном окислении сложных веществ кислородом:

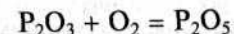
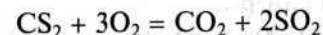
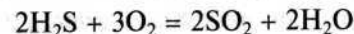
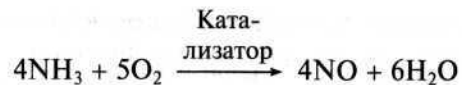


Таблица 4.4

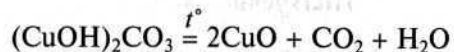
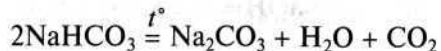
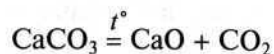
### Химические свойства основных и кислотных оксидов

Свойство	Основный оксид	Кислотный оксид
Взаимодействие с гидроксидами противоположного класса	Взаимодействует с кислотами: $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействует со щелочами: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с оксидами противоположной группы	Взаимодействует с кислотными оксидами: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ $\text{CrO} + \text{SO}_3 = \text{CrSO}_4$ $\text{BaO} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3$	Взаимодействует с основными оксидами: $\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_3$ $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CaO} = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ $\text{SiO}_2 + \text{MgO} = \text{MgSiO}_3$
Взаимодействие с водой, если образуется растворимый гидроксид	$\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$ $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$
Взаимодействие с восстановителем и окислителем	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$	$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$

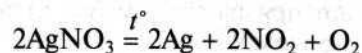


3. Оксиды получают разложением сложных веществ:

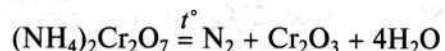
а) солей; например, карбонатов различного типа:



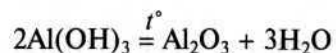
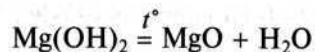
нитратов:



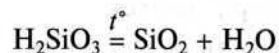
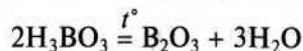
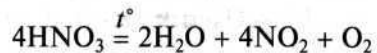
дихромата аммония:



б) оснований и амфотерных гидроксидов:



в) кислот:



? 1. Какие вещества называют оксидами? Чем они отличаются от пероксидов и фторидов кислорода?

2. Как классифицируют оксиды? Какие оксиды называют несолеобразующими? Приведите примеры.

3. Раньше несолеобразующие оксиды называли также безразличными, или индифферентными. Почему это название уходит из химического языка?

4. Какие оксиды называют солеобразующими? Почему?

5. Какие оксиды называют основными? Какие элементы образуют эти оксиды?

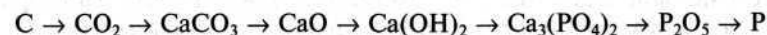
6. Какие оксиды называют кислотными? Какие элементы образуют эти оксиды?

7. Какие оксиды называют амфотерными? Какие элементы образуют эти оксиды?

8. Марганец образует несколько оксидов, в том числе  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Определите характер каждого из них. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих этим оксидам.

9. Напишите уравнения реакций, характеризующих свойства оксидов  $\text{BaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BeO}$ . Реакции с участием электролитов напишите также в ионной форме.

10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



11. В 1600 мл воды растворили 124 г оксида натрия. Найдите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе.

12. В 980 мл воды растворили 71 г оксида фосфора(V). Найдите массовую долю фосфорной кислоты в полученном растворе.

#### 4.6. Гидролиз солей

Вода незначительно диссоциирует по уравнению



При этом концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов равны и составляют  $1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л; такую среду называют *нейтральной*.

*Кислотную* среду имеет раствор, в котором концентрация катионов водорода превышает  $10^{-7}$  моль/л, т.е. больше концентрации гидроксид-анионов:



*Щелочной* называют среду, в которой концентрация катионов водорода меньше концентрации гидроксид-анионов:



Например, раствор, в котором концентрация ионов водорода равна  $3,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, будет кислотным, а при концентрации  $8,7 \cdot 10^{-11}$  моль/л — щелочным.

#### Водородный показатель

Использовать для количественной характеристики кислотности растворов числа, подобные приведенным выше, не очень удоб-

но. В 1909 г. датский химик С.Сёренсен предложил применять для этого более удобную величину — так называемый водородный показатель (рН).

- ! **Водородным показателем** называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Например, если  $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, то показатель рН будет равен 3, среда раствора кислотная; если  $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-13}$  моль/л, то рН равен 13, среда раствора щелочная; если  $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л, то рН равен 7, среда нейтральная.

Чем меньше значение рН, тем больше кислотность раствора и, наоборот, с увеличением рН растет щелочность раствора.

### Понятие гидролиза

Согласно химической теории образования растворов частицы растворенного вещества (молекулы или ионы) в воде окружены гидратной оболочкой. В некоторых случаях такой тесный контакт приводит к химическому взаимодействию, в результате которого образуются новые молекулы или ионы, т. е. протекает химическая реакция.

- ! **Гидролизом** называют обменное взаимодействие веществ с водой, приводящее к их разложению.

В обменном взаимодействии с водой могут участвовать вещества, говорить о растворимости которых в воде не имеет смысла, так как в присутствии влаги они полностью разлагаются. Подобным образом ведут себя, например, карбид кальция (он разлагается водой с образованием ацетилена и гидроксида кальция) и сульфид алюминия:



Такие соединения в таблице растворимости отмечены прочерком, так как они существуют только в сухом виде.

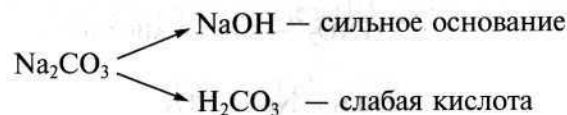
Гидролиз таких соединений будет необратим, поскольку один или оба его продукта удаляются из сферы реакции в виде осадка или газа.

Кроме необратимого существует обратимый гидролиз. Сущность обратимого гидролиза солей сводится к обменному химическому взаимодействию катиона металла (аммония) или аниона кислот-

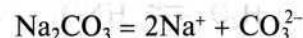
ного остатка с молекулами воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение, а в водном растворе появляется избыток катионов водорода или гидроксид-анионов, обуславливающих кислотную или щелочную реакцию среды.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания с кислотой. Например, карбонат натрия образован сильным основанием NaOH и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . В зависимости от силы основания и кислоты как электролитов все соли можно разделить на четыре группы.

1. **Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.** Выбранный в качестве примера карбонат натрия, как уже сказано, образован сильным основанием и слабой кислотой:



Карбонат натрия хорошо растворим в воде и полностью диссоциирует на ионы:



Угольная кислота — слабый электролит. Следовательно, катионы водорода прочно удерживаются карбонат-анионом и с трудом отщепляются в раствор. Верно и обратное: анион  $\text{CO}_3^{2-}$  охотно присоединяет катион  $\text{H}^+$ , отрывая его у молекулы воды. Карбонат-анион при этом превращается в гидрокарбонат, являющийся слабым электролитом, а от молекулы воды в растворе остается анион  $\text{OH}^-$ :



Получено ни что иное, как ионное уравнение гидролиза. В результате этого процесса в растворе накапливаются гидроксид-анионы, определяющие щелочную реакцию среды. В этом случае говорят, что  $\text{pH} > 7$ .

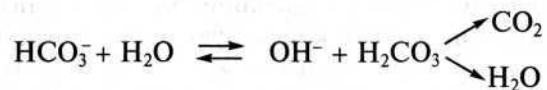
Рассмотренный процесс гидролиза называют также *гидролизом по аниону*. Равновесие процесса значительно смещено влево, поскольку диссоциация воды протекает в значительно меньшей степени, чем гидрокарбонат-иона.

Молекулярное уравнение гидролиза карбоната натрия имеет вид

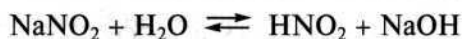
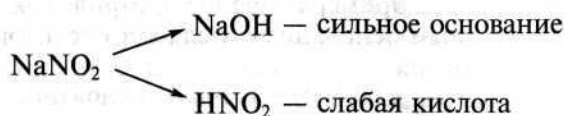


Приведенное выше уравнение образования аниона  $\text{HCO}_3^-$  соответствует гидролизу карбоната натрия по первой ступени.

Возможна и вторая ступень — образовавшийся гидрокарбонат-анион взаимодействует со второй молекулой воды:



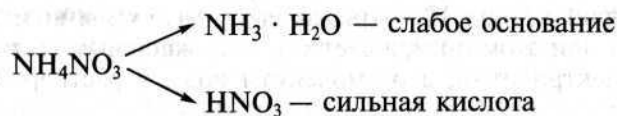
Число ступеней гидролиза соли по аниону совпадает с величиной заряда этого аниона. Следовательно, гидролиз нитрита натрия будет протекать лишь в одну стадию:



К этой группе также относятся соли  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и др.

## 2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.

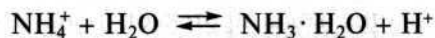
К солям такого типа относится, например, нитрат аммония:



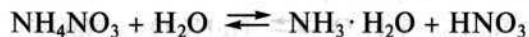
В водном растворе нитрат аммония диссоциирует:



Гидролизу подвергается ион слабого основания. Данная соль гидролизуется по катиону. Отрывая от молекулы воды гидроксид-анион, катион  $\text{NH}_4^+$  способствует накоплению в растворе катионов водорода:



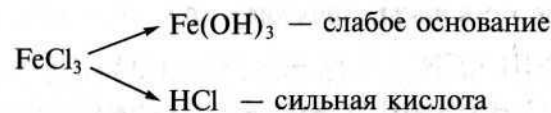
Молекулярное уравнение гидролиза легко получить, дописав в ионном уравнении нитрат-анионы:



Реакцию раствора данной соли определяет наличие катионов  $\text{H}^+$ : среда кислотная. В этом случае говорят, что  $\text{pH} < 7$ .

Гидролизуются могут также двухзарядные катионы металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др., кроме катионов щелочноземельных металлов) и трехзарядные катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.). В этом случае число стадий гидролиза будет равно величине заряда катиона.

При длительном хранении раствор хлорида железа(III) мутнеет и из истинного превращается в коллоидный. Это связано с протеканием нескольких ступеней гидролиза:



В водном растворе хлорид железа(III) диссоциирует по уравнению

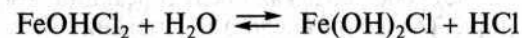
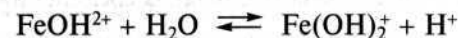


Поскольку с водой взаимодействует трехзарядный ион железа, число ступеней гидролиза равно трем:

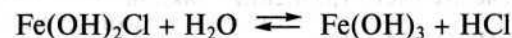
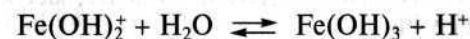
I ступень



II ступень



III ступень



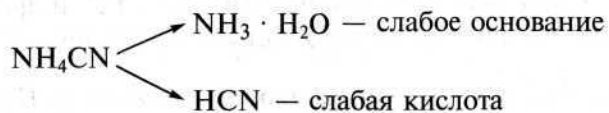
Продуктами гидролиза являются основные соли: гидроксохлорид железа(III) и дигидроксохлорид железа(III), а также гидроксид железа(III). Второй продукт реакции — соляная кислота, она-то и определяет кислотную реакцию раствора  $\text{FeCl}_3$ .

К этой группе также относятся соли  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и др.

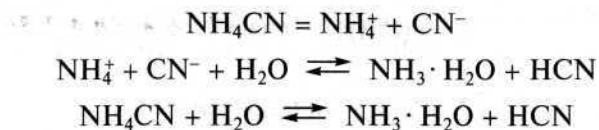
3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой. Подвергаются гидролизу, причем как по катиону, так и по аниону. Катион и анион «делят» между собой молекулу воды, присо-



единия соответственно гидроксид-анион и катион водорода. Так гидролизуетя, например, цианид аммония:



Цианид аммония хорошо растворим в воде и диссоциирует на ионы:



**4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой.** Такие соли гидролизу не подвергаются. В водном растворе подобных солей катионы металла (щелочного или щелочноземельного) и анионы кислотного остатка окружены гидратными оболочками, взаимодействия с молекулами воды не происходит, поскольку это не приводит к образованию слабого электролита. Реакция среды в растворе негидролизующихся солей (например,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) нейтральная. В этом случае говорят, что pH раствора равен 7.

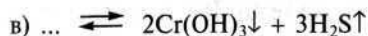
? 1. Охарактеризуйте процесс гидролиза. Какие типы гидролиза вы знаете?

2. Почему в таблице растворимости в некоторых клеточках стоят прочерки? Напишите формулы некоторых таких соединений и уравнения их гидролиза.

3. Что представляет собой соль как продукт реакции обмена и продукт реакции замещения? Только ли кислота и основание могут в результате обмена образовать соль?

4. Напишите уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Укажите, какую реакцию имеют растворы этих солей.

5. Допишите левые части уравнений реакций:



6. Какие количества веществ образуются при растворении в воде 250 г сульфида алюминия, содержащего 25% оксида алюминия?

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 5.1. Окислительно-восстановительные реакции

Одна из классификаций химических реакций основана на изменении степеней окисления элементов, образующих реагенты и продукты реакции. По этому признаку различают реакции, протекающие с изменением степени окисления (окислительно-восстановительные), и реакции, протекающие без изменения степени окисления.

! **Окислительно-восстановительными** называют реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов, образующих вещества, участвующие в реакции.

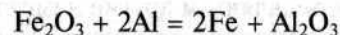
! **Степень окисления** — условный заряд атомов в химическом соединении, вычисленный из предположения, что соединение состоит только из простых ионов.

Для того чтобы рассчитать степень окисления, нужно воспользоваться несложными правилами:

- 1) степень окисления кислорода почти всегда равна  $-2$ ;
- 2) степень окисления водорода почти всегда равна  $+1$ ;
- 3) степень окисления металлов всегда положительная; ее максимальное значение почти всегда равно номеру группы;
- 4) степень окисления свободных атомов и атомов в простых веществах всегда равна нулю;
- 5) суммарная степень окисления атомов всех элементов в соединении обязательно равна нулю.

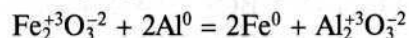
Окислительно-восстановительными являются все реакции замещения, а также те реакции соединения и разложения, в которых участвует хотя бы одно простое вещество.

Рассмотрим эффектную и важную для практики реакцию алюминотермии (цв. вклейка, рис. 17):



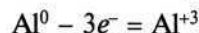
Процессы, в основе которых лежит алюминотермия, служат для получения сплавов железа (ферросплавов), марганца, хрома и др.

Обозначим степени окисления всех элементов в формулах веществ — реагентов и продуктов этой реакции:



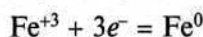
Как видно, два элемента — железо и алюминий — изменили свои степени окисления. Что с ними произошло?

Алюминий из нейтрального атома превратился в условный ион со степенью окисления +3, т.е. отдал три электрона:



\* Элемент или вещество, отдающие электроны, называют **восстановителями**, сами они при этом **окисляются**.

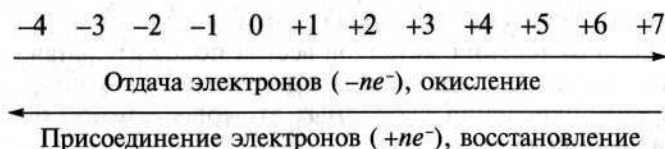
Условный ион железа в степени окисления +3 превратился в нейтральный атом, т.е. получил три электрона:



\* Элемент или вещество, принимающие электроны, называют **окислителями**, сами они при этом **восстанавливаются**.

Процессы, происходящие в рассмотренном примере, представлены на рис. 5.1.

Принимая электроны, атом химического элемента восстанавливается и понижает свою степень окисления, являясь окислителем для другого участника этого процесса. Теряя электроны, химический элемент окисляется и повышает свою степень окисления, при этом играет роль восстановителя для элемента-окислителя. Наглядно определить, в каком качестве химический элемент участвует в окислительно-восстановительной реакции, какое количество электронов он принимает или теряет, помогает схема:



Наиболее сильные окислительные свойства проявляют ярко выраженные неметаллы, например галогены. Очевидно, что максимальные окислительные свойства проявляют галогены в высших положительных степенях окисления. И, наоборот, в соединениях с низшей отрицательной степенью окисления галогены уже не могут проявлять окислительные свойства. Кроме галогенов окислительные свойства проявляют и другие неметаллы в положительных, нулевой и промежуточной отрицательной степенях окисления. Окислительные свойства могут проявлять даже металлы в положительных степенях окисления. Примеры типичных окислителей приведены в табл. 5.1.

Те же принципы могут быть применены и к прогнозированию восстановительных свойств веществ. Результаты такого прогноза приведены в табл. 5.2.

Рассматривая типичные окислители и восстановители, можно заметить, что многие вещества способны проявлять в зависимости от условий как восстановительные, так и окислительные свойства. Причин такой двойственности несколько.

Во-первых, в состав вещества могут входить элементы, один из которых проявляет свойства окислителя, а другой — восстановителя. Например, хлороводород (и его водный раствор — соляная кислота) проявляет окислительные свойства при взаимодействии с металлами за счет катиона водорода  $\text{H}^+$  и восстановительные свойства благодаря наличию атома галогена в минимальной степени окисления:

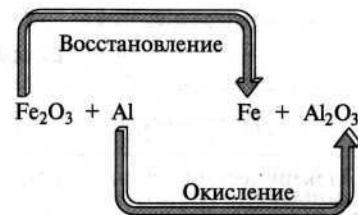
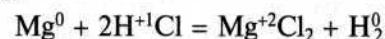


Рис. 5.1. Алуминотермия как окислительно-восстановительный процесс

Таблица 5.1

Типичные окислители

Группа окислителей	Химический элемент	Пример
Электрический ток на аноде	—	—
Галогены в высших положительных степенях окисления	$\text{Cl}^{+7}$ , $\text{Br}^{+7}$ , $\text{I}^{+7}$	$\text{HClO}_4$ , $\text{HBrO}_4$ , $\text{HIO}_4$
Галогены в промежуточных положительных степенях окисления	$\text{Cl}^{+1}$ , $\text{Cl}^{+3}$ , $\text{Cl}^{+5}$ , $\text{Br}^{+5}$ , $\text{I}^{+5}$	$\text{KClO}_3$ , $\text{HClO}$ , $\text{NaBrO}_3$
Халькогены и другие неметаллы в положительных степенях окисления	$\text{S}^{+6}$ , $\text{S}^{+4}$ , $\text{N}^{+5}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{SO}_2$ , $\text{HNO}_3$
Неметаллы — простые вещества	$\text{F}^0$ , $\text{Cl}^0$ , $\text{O}^0$ , $\text{S}^0$ , $\text{Br}^0$	$\text{F}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{O}_3$ , $\text{O}_2$ , $\text{S}$ , $\text{Br}_2$
Неметаллы в промежуточных отрицательных степенях окисления	$\text{O}^{-1}$ , $\text{N}^{-2}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{BaO}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$
Металлы в высших положительных степенях окисления	$\text{Mn}^{+7}$ , $\text{Cr}^{+6}$ , $\text{Sn}^{+4}$	$\text{KMnO}_4$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{SnCl}_4$
Металлы в промежуточных положительных степенях окисления	$\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+1}$ , $\text{Sn}^{+2}$	$\text{FeCl}_2$ , $\text{CuCl}$ , $\text{SnSO}_4$

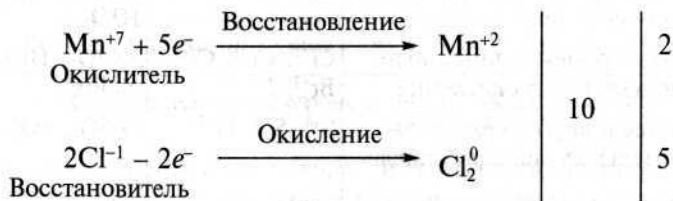
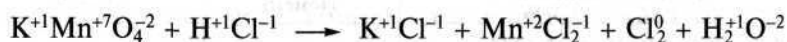
Таблица 5.2

## Типичные восстановители

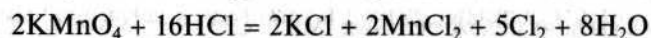
Группа восстановителей	Химический элемент	Пример
Электрический ток на катоде	—	—
Металлы — простые вещества	Na <sup>0</sup> , Ca <sup>0</sup> , Fe <sup>0</sup>	Na, Ca, Fe
Неметаллы в низшей отрицательной степени окисления	Cl <sup>-1</sup> , N <sup>-3</sup> , S <sup>-2</sup>	HCl, NH <sub>3</sub> , ZnS
Металлы в промежуточной положительной степени окисления	Fe <sup>+2</sup> , Cr <sup>+2</sup> , Cu <sup>+1</sup>	FeSO <sub>4</sub> , CrCl <sub>2</sub> , CuCl
Неметаллы в промежуточной отрицательной степени окисления	O <sup>-1</sup> , N <sup>-2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Неметаллы — простые вещества	S <sup>0</sup> , P <sup>0</sup> , C <sup>0</sup> , I <sup>0</sup>	S, P <sub>4</sub> , C, I <sub>2</sub>
Неметаллы в промежуточной положительной степени окисления	P <sup>+3</sup> , S <sup>+4</sup> , C <sup>+2</sup>	PCl <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , CO

На примере последней реакции рассмотрим метод электронного баланса, который позволяет определить коэффициенты для уравнения окислительно-восстановительной реакции.

Над знаками химических элементов в формулах веществ запишем значения степеней окисления. Определим элементы, изменившие степени окисления и разберем процессы окисления и восстановления для этих элементов:



Определим число отданных и принятых элементами электронов. Найдем наименьшее общее кратное и определим коэффициенты. Затем укажем их в уравнении реакции:



? 1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Почему они имеют двойное название?

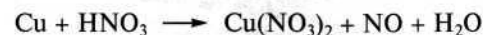
2. Какой процесс называют окислением? Восстановлением? Какое вещество называют окислителем? Восстановителем?

3. Какие из свойств кислот относятся к окислительно-восстановительным, какие — нет? Почему?

4. Какое химическое свойство оснований относится к окислительно-восстановительным реакциям? Почему?

5. Какие из свойств оксидов относятся к окислительно-восстановительным, какие — нет? Приведите примеры. Уравняйте схемы процессов методом электронного баланса.

6. Азотная кислота любой концентрации восстанавливается металлами не до водорода, а, например, до оксида азота(II). Уравняйте методом электронного баланса схему взаимодействия азотной кислоты с медью:



7. Химические свойства металлов характеризуют одним словом — «восстановители». Напишите уравнения реакций алюминия с соляной кислотой, хлоридом меди(II), кислородом, серой. Рассмотрите окислительно-восстановительные процессы.

8. Какое количество вещества железа образуется в результате алюминотермии 640 г оксида железа(III), содержащего 25 % примесей?

9. При взаимодействии 130 г цинка с соляной кислотой было получено 33,6 л водорода (н.у.). Каков выход водорода от теоретически возможного? Относится ли эта реакция к окислительно-восстановительным? Если относится, рассмотрите окислительно-восстановительные процессы.

10. Определите степени окисления фосфора в соединениях, имеющих формулы:  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

## 5.2. Электролиз

Самым сильным из известных окислителей и восстановителей является электрический ток. Он восстанавливает даже щелочные и щелочноземельные металлы и алюминий из их соединений и окисляет даже ионы галогенов и кислорода из их соединений до простых веществ.

! **Электролизом** называют окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Обратите внимание: наши представления об электролитах расширились. К электролитам относятся не только те вещества, растворы которых проводят электрический ток, но и вещества, способные к этому в расплавах.

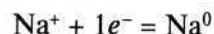
Знакомство с электролизом начнем с *электролиза расплавов электролитов*.

При плавлении электролиты распадаются на ионы, только в отличие от ионов в водных растворах они не гидратированы. При пропускании электрического тока через расплав эти ионы будут направляться к противоположно заряженным электродам и разряжаться на них.

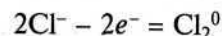
Рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия. В расплаве эта соль диссоциирует:



Под действием электрического тока катионы натрия направляются к катоду (отрицательному полюсу источника тока) и разряжаются на нем, т. е. восстанавливаются:



Под действием электрического тока хлорид-анионы направляются к аноду (положительному полюсу источника тока) и разряжаются на нем, т. е. окисляются:



Итоговое уравнение электролиза расплава хлорида натрия имеет вид:



Схематично этот процесс представлен на рис. 5.2.

Именно так в промышленности получают щелочные и щелочноземельные металлы, а также галогены. Впервые использовал электролиз для получения этих металлов английский химик Г. Дэви.

Французский химик А. Муассан электролизом жидкого фтороводорода впервые получил фтор, который до него безуспешно пытались получить многие химики из разных стран мира. Эти попытки нередко заканчивались трагически.

В 1906 г. А. Муассан был удостоен Нобелевской премии по химии за открытие и получение фтора. Интересно подчеркнуть, что другим претендентом на эту премию был Д. И. Менделеев.

Не только из солей, но и из расплавов других соединений, например оксидов, могут быть получены активные металлы. Так, мировая алюминиевая промышленность использует для производства этого металла обезвоженные бокситы (рис. 5.3).

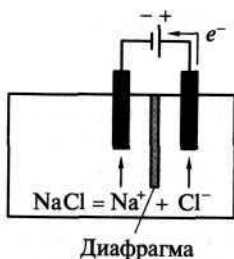


Рис. 5.2. Схема установки для электролиза расплава хлорида натрия

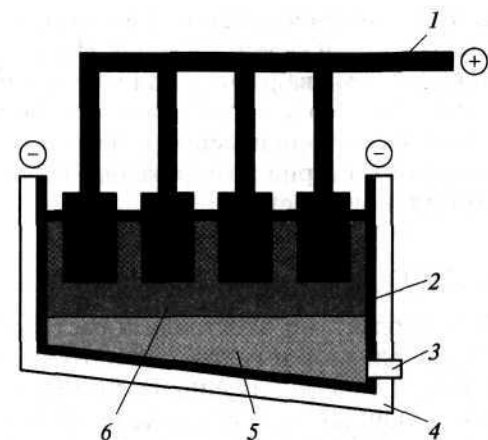


Рис. 5.3. Схема установки для получения алюминия:

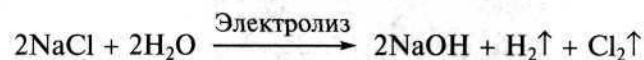
1 — графитовые аноды; 2 — корпус электролизера — катод, где протекает реакция  $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ ; 3 — отверстие для слива расплавленного алюминия; 4 — изоляционное покрытие; 5 — расплав алюминия; 6 — расплав электролита: оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворенный в криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Будучи веществом атомного строения оксид алюминия имеет атомную кристаллическую решетку и является чрезвычайно тугоплавким веществом. Поэтому его получение изначально было очень дорогостоящим. На Парижской выставке 1855 г. алюминий демонстрировался как самый редкий металл. Он был тогда чуть ли не в 10 раз дороже золота. В 1883 г. его выработка во всем мире не достигала и 3 т. Между тем химикам уже тогда было известно, что алюминий — третий по распространенности в земной коре элемент и самый распространенный в ней металл — на его долю приходится более 8%. Немногим более ста лет назад американский студент-химик Ч. Холл открыл, что обезвоженный боксит (цв. вклейка, рис. 18) или глинозем — оксид алюминия можно растворить при  $950^\circ\text{C}$  в расплавленном криолите и затем путем электролиза выделить из него алюминий. Удивительно, но в том же 1885 г. французский металлург П. Эру, которому в то время было столько же лет, сколько и Ч. Холлу, разработал тот же метод получения алюминия. Метод Холла—Эру сделал возможным промышленное получение алюминия.

Второй тип промышленного электролиза — это *электролиз расплавов*.

В этом процессе приходится учитывать не только те ионы, на которые диссоциирует электролит, но также и ионы, образующиеся при очень незначительной диссоциации молекул воды:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .

Чтобы иметь представление о таком электролизе, рассмотрим электролиз раствора того же хлорида натрия. На электроды в этом случае отправятся сразу по два разных иона: на катод —  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , на анод —  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ . На катоде происходит восстановление катионов водорода, а на аноде — окисление хлорид-анионов, а в растворе останутся катионы натрия и гидроксид-анионы. Суммарное уравнение рассмотренного процесса:



Следовательно, продуктами электролиза раствора хлорида натрия являются: водород, хлор и гидроксид натрия (рис. 5.4).

В промышленности электролиз широко применяют:

для получения щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия;

получения галогенов, водорода, кислорода (рис. 5.5);

нанесения металлических покрытий на поверхность изделий — никелирования, хромирования, золочения (общее название таких процессов — *гальваностегия*);

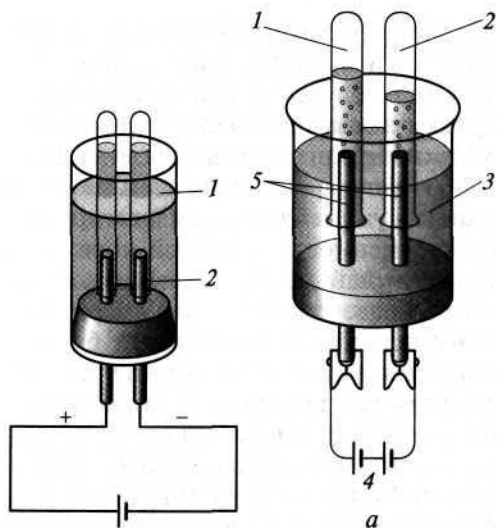


Рис. 5.4. Схема лабораторной установки для электролиза раствора хлорида натрия:

1 — раствор хлорида натрия; 2 — графитовый анод

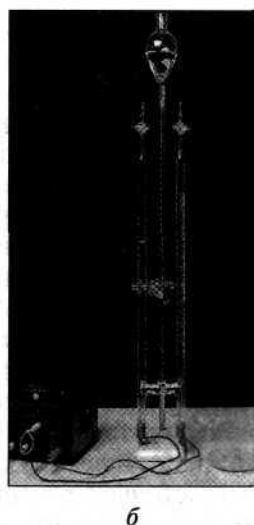


Рис. 5.5. Схема (а) и общий вид (б) лабораторной установки для электролиза воды:

1 — кислород; 2 — водород; 3 — вода, подкисленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — элемент питания (6 В); 5 — графитовые электроды

изготовления рельефных металлических копий (*гальванопластика*);

очистки цветных металлов от примесей (*рафинирование*).

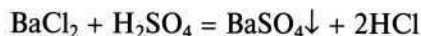
- ?
1. Охарактеризуйте процесс электролиза. Какую роль играют катод и анод в этом процессе?
  2. Чем отличается электролиз раствора от электролиза расплава?
  3. Что такое гальванопластика? Приведите примеры ее использования.
  4. Что такое гальваностегия? Приведите примеры ее использования.
  5. Что такое рафинирование? Приведите примеры его использования.
  6. На основе общего уравнения электролиза раствора хлорида натрия рассчитайте объемы газов и количество щелочи, образовавшихся в результате электролиза 585 г хлорида натрия, содержащего 10 % примесей. Выход продуктов составляет 95 % от теоретически возможного.
  7. Назовите продукты электролиза раствора и расплава хлорида меди(II).
  8. Назовите предметы домашнего обихода и оборудования квартиры, при изготовлении которых были использованы гальванопластика и гальваностегия.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## 6.1. Скорость химических реакций

Известно, что одни химические реакции протекают за малые доли секунды, другие же — за несколько минут, часов, суток. Например, практически мгновенно протекают реакции, которые сопровождаются взрывным эффектом: горение пороха, воспламенение горючей смеси в двигателе внутреннего сгорания автомобиля.

При сливании растворов хлорида бария и серной кислоты мгновенно образуется белый осадок сульфата бария:



Наоборот, реакция ржавления железа (коррозия) идет так медленно, что обнаружить ее результаты можно лишь по истечении длительного времени. Например, процесс окисления серебра или меди на воздухе тянется годами, а в присутствии озона проходит чрезвычайно быстро.

Чтобы охарактеризовать, насколько быстро протекает химическая реакция, используют понятие *скорость химической реакции*, которую обозначают латинской буквой  $v$ .

- ! **Скорость химической реакции** ( $v$ ) определяется изменением
- концентрации одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени.

Формула, по которой можно найти скорость химической реакции, имеет вид

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t},$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  — молярная концентрация реагирующих (и образующихся) веществ в момент времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

\* Количество вещества в единице объема называют его *молярной концентрацией*. Она измеряется в моль/л.

Так как время измеряется в секундах (минутах, часах), то можно вывести и единицы измерения скорости химической реакции: 1 моль/(л·с); 1 кмоль/(м<sup>3</sup>·мин) и т.д.

На скорость химической реакции оказывают влияние ряд факторов.

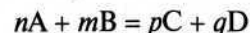
1. **Природа реагирующих веществ.** На рис. 19 (цв. вклейка) показано взаимодействие двух щелочных металлов — лития и калия с водой. Калий реагирует с водой очень бурно и настолько энергично, что даже воспламеняется.

2. **Концентрация реагирующих веществ.** Увеличение концентрации веществ влечет за собой рост скорости реакции.

На основании многочисленных экспериментальных данных в 1867 г. норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали **основной закон химической кинетики**, который устанавливает зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

|| **Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их коэффициентам.**

Скорость простой (элементарной), протекающей в одну стадию реакции:



определяют по формуле

$$v = kC_A^n C_B^m,$$

где  $C_A$ ,  $C_B$  — молярная концентрация вещества А и В соответственно;  $m$ ,  $n$  — стехиометрические коэффициенты;  $k$  — константа, которая равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ 1 моль/л (справочная величина).

Этот закон называют также **законом действующих масс**. Он не распространяется на вещества, находящиеся в твердом состоянии, так как считается, что их концентрация постоянна, поскольку они реагируют лишь на поверхности, которая остается практически неизменной (гетерогенная реакция).

В качестве примера рассмотрим химическую реакцию окисления меди:  $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ . Скорость этой реакции пропорциональна концентрации кислорода:  $v = kC(\text{O}_2)$ , так как соударения между молекулами кислорода и меди могут происходить только на поверхности раздела веществ, а значит, масса меди не влияет на скорость реакции.

Для газообразных веществ повышение давления означает увеличение концентрации.

3. **Температура.** Известно, что при нагревании скорость химической реакции увеличивается. В конце XIX в. голландский химик Я. Вант-Гофф сформулировал правило:

При увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа записывают следующим образом:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(t_2 - t_1)/10},$$

где  $v_1, v_2$  — скорость реакции при температуре  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;  $t_1$  — начальная температура реакции;  $t_2$  — конечная температура реакции.

Коэффициент  $\gamma$  называют *температурным коэффициентом реакции*, или *коэффициентом Вант-Гоффа*. Его физический смысл заключается в том, что он показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 градусов. Именно значение температурного коэффициента для большинства реакций изменяется в интервале от 2 до 4.

**4. Поверхность соприкосновения реагирующих веществ.** Скорость реакций, протекающих на границе раздела фаз, т.е. гетерогенных реакций, зависит при прочих равных условиях от свойств поверхности веществ. Очевидно, что растертый в порошок мел быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мела.

Увеличение скорости объясняют в первую очередь ростом площади соприкосновения исходных веществ, а также рядом других причин, например нарушением структуры кристаллической решетки. Последнее обстоятельство приводит к тому, что частицы на поверхности образующихся микрокристаллов значительно реакционноспособнее, чем те же частицы на «гладкой» поверхности.

В промышленности для увеличения скорости гетерогенных реакций используют технологический прием, называемый «методом кипящего слоя». Поток газообразных или жидких реагентов под давлением подают в нижнюю часть реактора, заполненного слоем твердого реагента или катализатора на твердом носителе. Поток газа или жидкости равномерно омывает твердые частицы, заставляя их переворачиваться, перемешиваться, как бы «кипеть». Так в производстве серной кислоты проводят обжиг колчедана.

**5. Катализ.** Один из важнейших и самых эффективных способов повышения скорости химических реакций.

С начала XIX в. химики стали обращать внимание на то, что присутствие небольших количеств некоторых веществ значительно облегчает протекание самых разнообразных реакций, при этом такие вещества в реакции не расходуются. К. С. Кирхгоф в 1812 г. показал, что серная кислота ускоряет гидролиз многих органических веществ, в том числе крахмала. Г. Дэви установил, что порошкообразная платина во много раз ускоряет присоединение водорода к непредельным углеводородам.

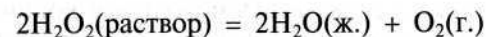
Во второй половине XIX в. химики открывали все новые и новые каталитические реакции. В начале XX в. каталитическая химия выделилась в самостоятельный раздел химической науки.

Сегодня современную химическую промышленность невозможно представить без использования каталитических процессов. Производство серной и азотной кислот, аммиака и метанола, уксусной кислоты и полимеров, нефтепереработка и производство лекарственных препаратов — около 90 % всех химических производств используют катализаторы.

! **Катализатор** — вещество, которое в незначительных количествах существенно увеличивает скорость химической реакции, не изменяя после ее окончания своего химического состава.

! Изменение скорости реакции под действием катализаторов называют **катализом**.

Если катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, его называют *гомогенным*. Очевидно, что твердых гомогенных катализаторов не бывает, они всегда *гетерогенные*. В этом случае каталитическая реакция протекает на поверхности катализатора. Например, разложение пероксида водорода при обычных условиях протекает довольно медленно:



При добавлении нескольких капель раствора хлорида железа(III) реакция протекает достаточно бурно. Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе осуществляют гомогенный катализ разложения пероксида. Такой же эффект наблюдается при добавлении к раствору пероксида водорода твердого оксида марганца(IV). В этом случае катализатор является гетерогенным.

В химической технологии применяют еще одну группу веществ, которые называют *промоторами*. Сами промоторы не обладают каталитической активностью, но усиливают действие катализатора. Например, синтез аммиака ведут в присутствии железа, промотированного оксидом калия. Если убрать из системы железо, каталитический эффект исчезает, а без оксида калия железный катализатор менее активен. В биохимии ионы металлов активируют действие многих ферментов. Например, активность амилазы, которая расщепляет полимерные цепи крахмала, повышается в присутствии катионов кальция; альдегидоксидаза успешнее окисляет альдегиды до карбоновых кислот при наличии соединений молибдена. С этой точки зрения огромную роль в жизнедеятельности живых организмов играют такие микроэлементы, как цинк, медь, железо, кобальт, марганец.

Одной из важнейших характеристик катализаторов является срок службы. В технологическом процессе твердые частицы катализатора при трении друг о друга измельчаются и уносятся потоком газообразных или жидких продуктов реакции. Кроме того, на катализаторе накапливаются (адсорбируются) различные вещества (смолы, вязкие жидкости), а ведь именно на поверхности гетерогенного катализатора происходит взаимодействие реагентов.

Особенно страшны для катализаторов так называемые *каталитические яды*. Это вещества, не просто оседающие на поверхности, а «отравляющие» ее, т. е. вступающие в химическое взаимодействие с образованием неактивных соединений. Сильными каталитическими ядами являются соединения серы, мышьяка, ртути. Чтобы избежать отравления катализатора и продлить срок его службы, исходные вещества тщательно очищают. Например, перед процессом крекинга из нефтепродуктов удаляют соединения серы.

Существуют вещества, которые замедляют химические реакции, их называют *отрицательными катализаторами*, или *ингибиторами*. Они способствуют удалению из реакционной смеси активных частиц, вступая с ними во взаимодействие, тем самым замедляют реакцию или даже сводят ее скорость к нулю.

Ингибиторы используют для замедления нежелательных процессов. Например, разложение пероксида водорода в растворе, используемом в медицине, ингибируют с помощью глицерина. Если в соляную кислоту добавить небольшое количество уротропина (медицинское название гексаметилентетрамина), она перестает реагировать с железом. При этом все прочие свойства кислоты сохраняются.

Ингибиторы содержатся и в живых организмах. Они подавляют в клетках различные вредные реакции окисления, которые могут инициироваться, например, радиоактивным излучением.

1. Дайте определение скорости химической реакции. В каких единицах она измеряется? От каких факторов зависит?
2. Для каких реакций (гомо- или гетерогенных) справедлив закон действия масс? Напишите математическое выражение закона действующих масс для реакций окисления оксида серы(IV) в оксид серы(VI); оксида азота(II) в оксид азота(IV).
3. Почему костер разжигают с помощью бумаги и небольших щепочек?
4. Почему «кипящий слой» так называется? Какой фактор, влияющий на скорость реакции, «работает» при использовании этого метода?
5. Во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры от 10 до 40 °С, если температурный коэффициент равен 2?
6. При понижении температуры реакции от 100 до 70 °С скорость реакции уменьшилась в 27 раз. Рассчитайте температурный коэффициент.

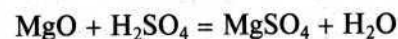
7. За 12 мин концентрация одного из реагентов изменилась от 0,44 до 0,20 моль/л. Рассчитайте среднюю скорость реакции за данный промежуток времени.

8. Как изменится скорость реакции:  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ , если концентрацию водорода увеличить в 3 раза?

## 6.2. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на *необратимые* и *обратимые*.

Например, при взаимодействии оксида магния с раствором серной кислоты образуются соль сульфат магния и вода:

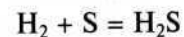


Однако в тех же самых условиях из продуктов реакции невозможно получить серную кислоту и оксид металла. Подобные реакции протекают только в одном направлении и называются *необратимыми*.

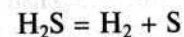
- ! **Необратимыми** называют химические реакции, в результате которых исходные вещества практически полностью превращаются в конечные продукты.

Необратимых реакций сравнительно немного. К ним относятся реакции горения, большинство реакций, протекающих в растворах электролитов.

Значительно более распространены реакции обратимые. Например, взаимодействие серы с водородом приводит к образованию сероводорода:



В тех же условиях сероводород может разлагаться на простые вещества:



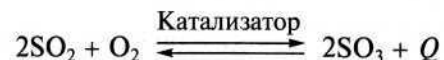
Эти химические уравнения отражают два взаимно противоположных процесса. Их часто объединяют в одно уравнение, заменяя знак равенства на стрелки обратимости:



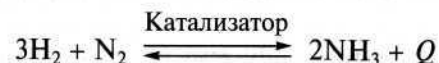
- ! **Обратимыми** называют химические реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях — прямом и обратном.



Большинство реакций, лежащих в основе промышленного получения важнейших продуктов химического производства, являются обратимыми. Таковой является реакция окисления оксида серы(IV) до оксида серы(VI) — одна из стадий получения серной кислоты:



Синтез аммиака из азота и водорода также представляет собой обратимую химическую реакцию:



В обратимом химическом процессе в момент смешения исходных веществ скорость прямой реакции максимальная, так как максимальными являются концентрации реагентов. С течением времени исходные вещества расходуются, превращаясь в продукты, их концентрация падает, следовательно, в соответствии с законом действующих масс уменьшается и скорость прямой реакции. Концентрация же продуктов, напротив, увеличивается, а значит, скорость обратной реакции возрастает.

В любой обратимой реакции рано или поздно наступает такой момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными. При этом и прямая, и обратная реакции продолжают, но концентрации веществ не изменяются. Дело в том, что количество вещества, образовавшегося в единицу времени в результате прямой реакции, равно количеству того же вещества, израсходованного в обратном процессе. Такое состояние обратной реакции называют *химическим равновесием*.

- ! Состояние обратимого химического процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют **химическим равновесием**.

При определенных условиях реакции (температуре, давлении) равновесие обратимой реакции может сохраняться сколь угодно долго.

Химическое равновесие является динамичным (подвижным), поскольку существует возможность ускорить протекание прямой или обратной реакции до состояния нового равновесия. Такое ускорение называют *смещением химического равновесия* в сторону прямой (вправо) или обратной (влево) реакции.

В промышленном производстве или лабораторной практике чаще всего стремятся сместить химическое равновесие в сторону преимущественного протекания прямой реакции.

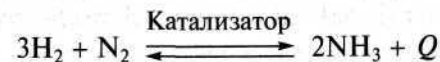
Каким же образом можно вывести систему из состояния равновесия? Как влияет на состояние равновесия изменение внешних условий, при которых протекает тот или иной обратимый химический процесс?

Сместить химическое равновесие можно путем изменения условий его протекания: повышением или понижением температуры, давления, добавлением или удалением из сферы реакции тех или иных веществ.

В каком же направлении будет смещаться химическое равновесие при изменении перечисленных выше условий? Впервые ответ на этот вопрос дал в 1885 г. французский химик А. Ле Шателье. Его знаменитый закон смещения химического равновесия известен под названием *принципа Ле Шателье*:

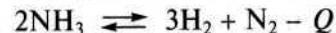
**Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие (изменяют температуру, давление или концентрацию веществ), то в системе происходит смещение равновесия — возникает процесс, ослабляющий это воздействие.**

Этот принцип можно было бы назвать «принципом вредности» или «принципом наоборот». Рассмотрим, как нужно поступить, чтобы сместить равновесие, если изменять каждое из условий реакции, на примере реакции синтеза аммиака:



1. На состояние равновесия оказывает влияние *температура*.

Реакция взаимодействия водорода и азота сопровождается выделением теплоты, т.е. является *экзотермической*. Естественно, что разложение аммиака — *эндотермический* процесс:



Если в состоянии равновесия увеличить температуру реакционной смеси, то это вызовет ускоренное разложение аммиака, т.е. смещение равновесия влево. Это реакция эндотермическая, идет с поглощением теплоты, и, следовательно, система препятствует повышению температуры.

Можно запомнить частное правило: *увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.*



Анри Ле Шателье  
(1850 — 1936)

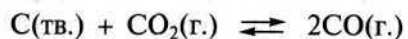
2. Если хотя бы один из участников обратимой реакции является газом, на состояние равновесия оказывает влияние *давление*.

Синтез аммиака сопровождается понижением давления, так как из четырех объемов исходных газов получается два объема газообразного продукта (в соответствии с коэффициентами в уравнении реакции). Если в состоянии равновесия увеличить давление в системе, то равновесие сместится вправо: при этом объем смеси уменьшится, и давление также станет меньше.

Получается, что *увеличение давления смещает равновесие в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением суммарного объема газообразных веществ*.

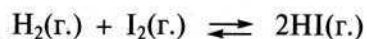
Обратите внимание, что при определении влияния давления на состояние равновесия следует принимать во внимание только газообразные вещества.

Например, увеличение давления в равновесной системе:



приведет к смещению влево, поскольку в левой части уравнения только одно газообразное вещество, коэффициент перед его формулой равен 1, а в правой части коэффициент перед формулой газообразного вещества равен 2.

В случае если суммы коэффициентов перед формулами газообразных веществ в правой и левой частях обратимой реакции равны, давление не оказывает влияние на состояние равновесие; например:



3. На состояние равновесия можно повлиять, изменяя *концентрации веществ*.

Допустим, в равновесную смесь азота, водорода и аммиака добавили дополнительное количество азота, т.е. увеличили его концентрацию. Равновесие в системе по «принципу наоборота» будет смещаться таким образом, чтобы концентрация азота стала меньше. Это возможно при смещении равновесия вправо.

Таким образом, добиться большего выхода продукта в реакции синтеза аммиака, т.е. смещения равновесия вправо, можно уменьшая температуру, повышая давление, увеличивая концентрацию азота или водорода и уменьшая концентрацию аммиака.

Синтез аммиака — это каталитический процесс, и вам известно, что катализатор увеличивает скорость химической реакции. Однако внесение катализатора не изменяет положения равновесия в обратимом процессе, так как он в равной мере ускоряет как прямую, так и обратную реакцию. Зачем же в таком случае его

используют? Дело в том, что катализатор, ускоряя оба направления обратимой реакции, в миллионы раз сокращает время установления равновесия.

С этой же целью синтез аммиака ведут при повышенной температуре (450 °С) даже в ущерб смещению равновесия в нужном направлении. Иначе равновесие будет устанавливаться так долго, что производство потеряет всякий практический смысл.

Как можно убедиться на рассмотренных примерах, применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим процессам открывает путь к управлению химическими реакциями.

? 1. Какие реакции называют необратимыми? Приведите примеры таких реакций и напишите их уравнения.

2. Какие реакции называют обратимыми? Охарактеризуйте понятие «химическое равновесие». Каким образом можно сместить химическое равновесие?

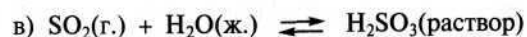
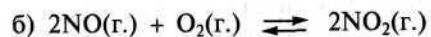
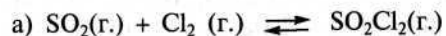
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Рассмотрите влияние каждого фактора (температуры, давления, концентрации веществ) на смещение химического равновесия.

4. Дайте характеристику реакции синтеза оксида серы(VI) из оксида серы(IV) и кислорода. Как нужно изменить концентрацию веществ, давление и температуру, чтобы сместить равновесие вправо?

5. Как нужно изменить концентрацию веществ, температуру и давление реакции конверсии метана, чтобы сместить равновесие вправо:



6. Как влияет увеличение давления на положение равновесия в следующих обратимых реакциях:



# РАЗДЕЛ II

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Глава 7 НЕМЕТАЛЛЫ

#### 7.1. Водород

Водород — единственный элемент Периодической системы, положение которого неоднозначно. Химический символ водорода в Периодической таблице Менделеева представлен дважды: в IA и в VIIA группах. Это объясняется тем, что водород имеет ряд свойств, объединяющих его как со щелочными металлами, так и с галогенами (табл. 7.1).

**Изотопы водорода.** В природе водород существует в виде трех изотопов с массовыми числами 1, 2 и 3, свойства которых настолько различны, что им в отличие от изотопов всех других элементов даже присвоены собственные названия и символы: протий  ${}^1\text{H}$ , дейтерий  ${}^2\text{D}$  и тритий  ${}^3\text{T}$ .

Чтобы показать, насколько отличаются свойства разных изотопов водорода, достаточно сравнить свойства легкой (протиевой)  $\text{H}_2\text{O}$  и тяжелой (дейтериевой)  $\text{D}_2\text{O}$  воды (табл. 7.2).

**Водород в природе.** Во Вселенной водород является самым распространенным элементом — на его долю приходится около 75 % массы Вселенной или свыше 90 % всех ее атомов.

Водород в составе воды входит в важнейшую геологическую оболочку Земли — гидросферу (Мировой океан).

Водород образует наряду с углеродом все органические вещества, т.е. входит в состав живой оболочки Земли — биосферы.

В земной коре — литосфере — массовое содержание водорода составляет всего лишь 0,88 %, т.е. он занимает 9-е место среди всех элементов. Но по числу атомов, приходящихся на долю водорода, ему принадлежит почетное 3-е место.

Воздушная оболочка Земли — атмосфера — содержит менее одной миллионной части общего объема, приходящейся на долю молекулярного водорода. Он встречается только в верхних слоях атмосферы.

Водород входит в состав природного газа и нефти.

Таблица 7.1

**Сравнение свойств водорода со свойствами щелочных металлов и галогенов**

Свойства	Сходство со щелочными металлами	Сходство с галогенами
Строение электронной оболочки атома	На внешнем и единственном энергетическом уровне атом водорода содержит один электрон. Водород относится к s-элементам	До завершения внешнего и единственного уровня атому водорода, как и атомам галогенов, недостает одного электрона
Степень окисления	Водород проявляет восстановительные свойства и по электроотрицательности уступает практически всем неметаллам. В результате окисления водород получает наиболее часто встречающуюся в его соединениях степень окисления +1	Водород, как и галогены, в соединениях со щелочными и щелочноземельными металлами имеет степень окисления -1
Физические свойства	Предполагается наличие в космосе твердого водорода с металлической кристаллической решеткой. Такой водород, например, вероятнее всего образует ядра таких планет Солнечной системы, как Сатурн и Юпитер	Подобно первым галогенам (фтору и хлору) водород при обычных условиях является газом. Его молекулы, как и молекулы галогенов, двухатомны и образованы за счет ковалентной неполярной связи
Химические свойства	Водород является сильным восстановителем, его восстановительные свойства подтверждены включением в ряд стандартных электродных потенциалов металлов	Проявляет окислительные свойства в реакциях со щелочными и щелочноземельными металлами, образуя при этом твердые солеподобные соединения — гидриды ( $\text{NaNH}_2$ , $\text{CaH}_2$ ), подобные галогенидам

**Получение водорода.** В лабораторных условиях наиболее часто водород получают взаимодействием соляной или разбавленной серной кислоты с цинком:

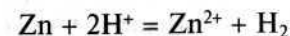
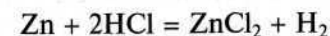


Таблица 7.2

## Сравнение свойств легкой и тяжелой воды

Свойство	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$M_r$	18	20
Плотность*, г/см <sup>3</sup>	0,9982	1,1050
Температура кристаллизации, °C	0	3,8
Температура кипения, °C	100,0	101,4
Скорость протекания химических реакций	Выше, чем для реакций с участием тяжелой воды	Ниже, чем для реакций с участием легкой воды
Биологическая роль	Является основой транспортных, теплорегулирующих и обменных процессов жизнедеятельности живых организмов	Замедляет биологические процессы, угнетает жизнедеятельность организмов
Применение	Выступает в качестве реагента, растворителя, хладагента, теплоносителя, рабочего тела в паровых машинах; применяется в гидрометаллургии, производстве продуктов питания, лекарств и т. д.; для орошения в сельском хозяйстве	Используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, как изотопный индикатор; является перспективным компонентом топлива в термоядерных реакторах

\* При температуре 20 °C.

В промышленности наиболее часто используют два конверсионных (лат. *conversio* — изменение) способа получения водорода.

1. Конверсия водяного пара с раскаленным коксом:



и далее:



2. Конверсия метана с водяным паром в присутствии никелевого катализатора при температуре 1300 °C:



**Свойства водорода.** Это самый легкий газ из известных (плотность  $\approx 0,09$  г/л), без запаха, цвета и вкуса; плохо растворим в воде.

Восстановительные свойства водорода проявляются в первую очередь в реакциях с неметаллами.

Для реакции взаимодействия водорода с галогенами (Г<sub>2</sub> — общая формула галогенов):

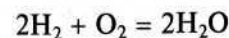


продемонстрируем зависимость скорости реакции от природы галогена.

Фтор взаимодействует с водородом со взрывом даже в темноте. Реакция с хлором протекает со взрывом только после иницирования светом.

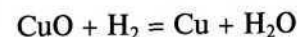
С бромом и иодом водород обратимо реагирует без взрыва при нагревании до температуры 400—500 °C, причем реакция с иодом имеет уже эндотермический характер.

Водород с кислородом в соотношении 2:1 образует взрывоопасную смесь, которую называют *гремучим газом*. При поджигании или пропускании электрического разряда она взрывается:



С серой, азотом и углеродом водород взаимодействует обратимо при нагревании, образуя различные по кислотно-основным свойствам летучие водородные соединения: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> соответственно.

Восстановителем водород является и в реакциях с оксидами металлов и неметаллов:



**Применение водорода.** Водород широко применяют:

- для промышленного синтеза аммиака и хлороводорода;
- очистки нефтепродуктов;
- получения маргарина;
- резки и сварки металлов;
- получения некоторых металлов из их оксидов;
- в качестве топлива для космических двигателей;
- в качестве топлива используются изотопы водорода в термоядерных реакторах.

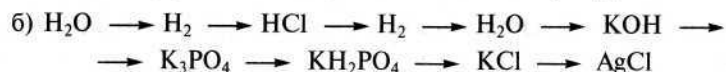
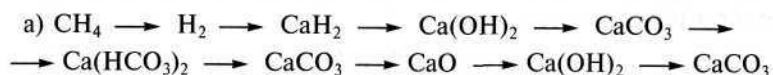
? 1. Почему знак водорода в таблице Менделеева приведен дважды? Что сближает этот элемент со щелочными металлами, а что — с галогенами?

2. Охарактеризуйте окислительные и восстановительные свойства водорода. Приведите уравнения соответствующих реакций, рассмотрите процессы окисления и восстановления.

3. Какой объем водорода (н.у.) образуется при растворении в воде 92 г натрия, содержащего 25 % продуктов окисления натрия на воздухе?

4. В 2 л воды растворили 89,6 л хлороводорода (н.у.). Найдите массовую долю соляной кислоты в полученном растворе.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



## 7.2. Вода

Жизнь как физико-химический процесс протекает в водной среде. Животные, растения, человек состоят на 70—80 % из воды. Потеряв 50 % своей массы в результате голодания, человек еще может остаться в живых. Но потеря 15—20 % массы тела в результате обезвоживания смертельна.

Все реакции обмена веществ в организме человека и в первую очередь реакции гидролиза протекают или с участием воды, или в водной среде.

Но вода — не только условие жизни индивидуального организма. Без нее невозможно было бы существование биосферы, т.е. жизни на Земле вообще, поскольку круговорот веществ и энергии в биосфере возможен только с участием воды.

**Круговорот воды.** Если взглянуть на нашу планету из космоса, то ей больше подойдет название — планета Вода.

Круговорот воды действует непрерывно в трех основных географических объектах: океан — атмосфера — суша. С поверхности Мирового океана ежегодно испаряется 453 000 км<sup>3</sup> воды. Осадки, выпадающие на Землю, составляют 525 000 км<sup>3</sup>. Превышение обусловлено испарением воды с других водных поверхностей и испарением влаги растениями.

Испаряющаяся вода, конденсируясь, образует облака и в виде осадков выпадает на поверхность Земли. Эти осадки поглощаются почвой, и в результате подземного и поверхностного стока воды вновь возвращаются в моря и океаны.

Круговорот воды — это хорошо отрегулированный механизм, который непрерывно «качает» воду из океана на материк и обратно, при этом вода очищается.

**Водные ресурсы.** Соленая и пресная вода составляют водные ресурсы Земли. Причем 97,2 % от общего запаса (1345 млн км<sup>3</sup>) приходится на воды Мирового океана. Понятно, что на долю пресной воды остается 2,8 %, но если исключить полярные ледники,

пока еще недоступные для использования, то, увы, приходится констатировать, что практически можно использовать лишь 0,3 % воды.

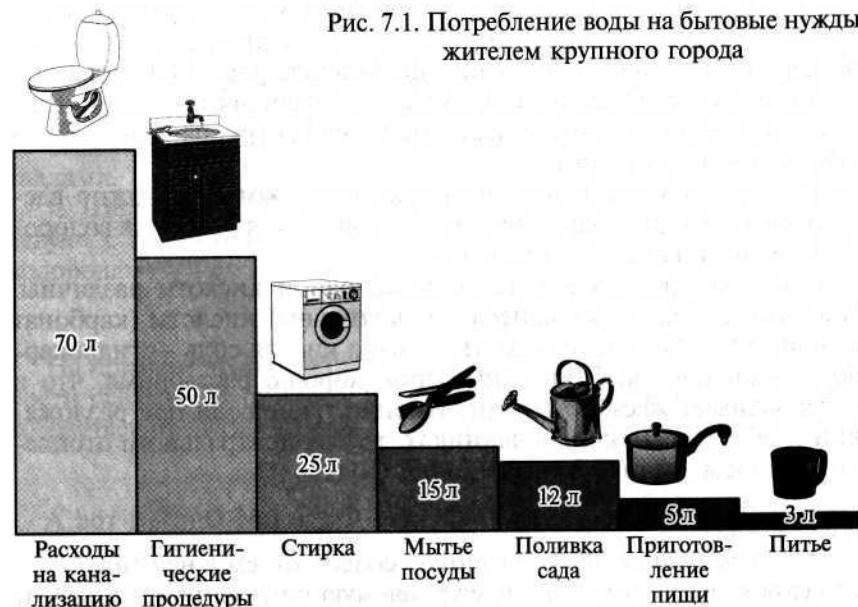
Теоретически можно считать водные ресурсы неисчерпаемыми, если принять, что при их рациональном использовании они непрерывно возобновляются в процессе круговорота. Вместе с тем потребление воды увеличивается, так как она служит одним из главных видов сырья для промышленности. Ее в огромных количествах используют в качестве теплоносителя и теряют в процессе охлаждения и подогрева.

В металлургии для выплавки 1 т чугуна и переплавки его в сталь требуется 300 т воды, для получения 1 т меди — 500 т, 1 т никеля — 4000 т воды.

Одним из главных потребителей воды является производство синтетических материалов. Для получения 1 т синтетического каучука требуется 2100 т воды, лавсана — 4200 т, капрона — 5600 т. Для изготовления автомобиля нужно 246 т воды, а для запуска межконтинентальной баллистической ракеты — почти 190 000 т!

На производство 1 т бумаги требуется 250 т воды.

Еще больше воды расходуется в сельском хозяйстве на нужды животноводства и растениеводства. Потребность в воде жителя крупного города (без учета гигиенических нужд) составляет 35 л в сутки (рис. 7.1), но из-за нерационального ее использования, потеря при транспортировке к потребителю, неисправности оборудования в квартирах она увеличивается до 700 л. Запасы пресной

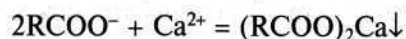


воды в зонах интенсивной хозяйственной деятельности и проживания большинства людей становятся недостаточными, поэтому уже сейчас необходимо думать о ее сбережении.

**Жесткость воды.** Для потребителя важен такой показатель воды, как *жесткость*. Вода считается *жесткой*, если она содержит катионы кальция и магния. Понятно, что наличие этих катионов в воде обусловлено присутствием растворимых соединений кальция и магния, например солей (хлоридов, нитратов, сульфатов) или гидроксидов (гидроксид кальция малорастворим в воде — это хорошо известная вам известковая вода). В жесткой воде мыло не мылится, белье после стирки становится грубым, волосы после мытья секутся. Все дело в том, что мыла представляют собой натриевые (твердые) или калиевые (жидкие) соли жирных кислот, общую формулу которых можно условно записать так: RCOONa и RCOOK. Как и все калиевые и натриевые соли, мыла растворимы в воде и диссоциируют:



чего не скажешь об аналогичных солях кальция и магния. И до тех пор, пока все ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не будут переведены с помощью мыла в осадок, оно мылить, т.е. стирать и мыть, не будет:



В жесткой воде мясо и крупы плохо развариваются.

Неприятности, которые приносит человеку жесткая вода, этим не исчерпываются. Загляните внутрь чайника или, если в вашем доме или квартире делают капитальный ремонт, в разрез трубы центрального отопления. Что наблюдаете? Белый, сероватый или рыжеватый рыхлый слой накипи (цв. вклейка, рис. 20). Оказывается, не только средние растворимые соли кальция и магния являются причиной жесткости воды, но и особая группа солей, которые называют кислыми.

*Кислыми*, как вы знаете, называют соли, которые можно рассматривать как продукты неполного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металлов.

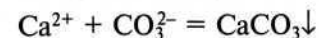
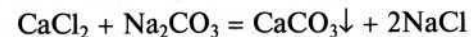
Свойства средних и кислых солей одной кислоты различны. Например, средняя кальциевая соль угольной кислоты (карбонат кальция)  $\text{CaCO}_3$  в воде нерастворима, а кислая соль — гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , наоборот, хорошо растворима, что и обуславливает жесткость воды. Именно такие соли при разложении и образуют накипь в чайниках, трубах центрального отопления, паровых котлах и т.д.:



Жесткость воды, обусловленную содержанием в ней гидрокарбонатов кальция и магния и устраняемую кипячением, называют

*временной*. Жесткость воды, обусловленную содержанием в ней других соединений кальция и магния и кипячением не устраняемую, называют *постоянной*.

И временная, и постоянная жесткость воды легко устраняются добавлением соды:



(Теперь вы поняли, почему соду называют стиральной?)

Самая жесткая природная вода — это вода морская. Общее среднее содержание солей в Мировом океане составляет 35 г на 1 л.

Самая мягкая природная вода — дождевая и талая; содержание солей здесь близко к нулю.

Самая мягкая искусственная вода — дистиллированная. Казалось бы, дистиллированная вода наиболее полезна для организма. Однако ее использование нежелательно и даже вредно, так как она «вымывает» из организма человека необходимые ему минеральные соли. Эти соли поступают в организм с пищей и напитками, в том числе с минеральной водой, природной или искусственной.

**Свойства воды.** Чистая вода прозрачна; не имеет запаха и вкуса. В тонком слое она бесцветна, а в слое толщиной 2 м (и более) приобретает голубоватый оттенок.

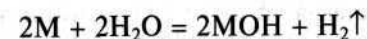
Вода является очень слабым амфотерным электролитом:



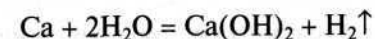
Для воды характерны как окислительно-восстановительные свойства, так и реакции, протекающие без изменения степеней окисления водорода и кислорода.

*Окислительные свойства* воды проявляются в реакциях с металлами.

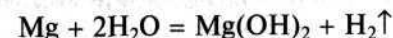
1. Щелочные (М) и щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой при обычных условиях с образованием щелочи и водорода:



На примере этой реакции можно рассмотреть зависимость скорости реакции от природы щелочного металла: скорость реакции возрастает от лития к цезию. Аналогично и для IIА группы:



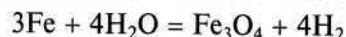
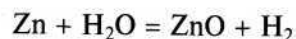
А вот магний реагирует с водой только в тонкоизмельченном виде или при нагревании:



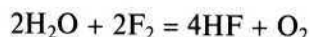
2. Алюминий реагирует с водой лишь при условии, что его поверхность будет освобождена от плотной оксидной пленки:



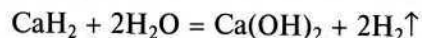
3. Остальные металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с водой лишь при значительном нагревании с образованием оксида металла и водорода:



*Восстановительные свойства* воды проявляются в реакциях со фтором:



*Реакции гидролиза* — реакции обменного взаимодействия веществ с водой, приводящего к их разложению, могут быть как окислительно-восстановительными, так и обменными:



(*Определите, какая из приведенных реакций гидролиза относится к окислительно-восстановительным.*)

К реакциям гидролиза относятся и хорошо знакомые вам реакции взаимодействия солей с водой (см. подразд. 4.6).

? 1. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих солей:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

2. Не проводя вычислений, укажите, в каком из трех соединений: в протиевой, дейтериевой или тритиевой воде — массовая доля кислорода максимальная. Ответ подтвердите расчетами.

3. Что собой представляют: а) дистиллированная вода; б) известковая вода; в) хлорная вода; г) жавелевая вода; д) жесткая вода; е) мягкая вода; ж) тяжелая вода; з) минеральная вода?

4. Взорвали смесь 3 л водорода и 3 л кислорода. Сколько граммов воды образуется при этом; какой газ и в каком объеме останется после реакции?

5. Сколько миллилитров водорода выделяется при разложении 1 кг воды (н. у.)?

6. В 400 мл воды растворили 40 г смеси кальция и оксида кальция, при этом выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите массовую долю веществ в смеси.

### 7.3. Неметаллы — простые вещества

Особенности строения электронных оболочек атомов неметаллов и их кристаллического строения вы уже рассматривали. Также вам хорошо знакомо и явление аллотропии, которое для неметаллов более характерно, чем для металлов.

**Физические свойства неметаллов.** Среди физических свойств отметим лишь то, что хотя по сравнению с металлами неметаллов гораздо меньше, для них трудно выделить общие признаки. Судите сами: водород, кислород, озон, фтор, хлор, азот — это газы при обычных условиях, бром — единственная жидкость, а бор, углерод (во всех аллотропных модификациях), кремний, сера и фосфор (во всех аллотропных модификациях), селен, теллур, иод, астат — твердые вещества.

Окраска простых веществ неметаллов охватывает весь спектр: красный (красный фосфор, красно-бурый бром) (цв. вклейка, рис. 21), желтый (сера), зеленый (желто-зеленый хлор), фиолетовый (иод) и т. д.

Температура плавления неметаллов также изменяется в очень широком интервале от 3800 °С у графита до -210 °С у азота. Эта особенность свойств неметаллов, как вы знаете, является следствием образования ими двух типов кристаллических решеток: молекулярной и атомной. (*Вспомните особенности этих решеток и свойства, определяемые ими; приведите примеры.*)

На примере галогенов проанализируем изменение физических свойств неметаллов в зависимости от их положения в Периодической системе (табл. 7.3).

Для неметаллов более характерно явление аллотропии (*Вспомните, что это такое?*), чем для металлов. Напомним, что причиной аллотропии являются: различное число атомов в молекулах (например, аллотропные модификации кислорода — кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ ) или разное строение кристаллических решеток модификаций одного химического элемента (аллотропные модификации углерода: объемная атомная кристаллическая решетка алмаза, плоскостная атомная кристаллическая решетка графита, сферическая атомная кристаллическая решетка, напоминающая футбольный мяч, фуллерена (цв. вклейка, рис. 22) и линейная атомная кристаллическая решетка карбина).

Рассмотрим, например, простые вещества — аллотропные модификации, образованные углеродом.

Необычайная твердость алмаза по особой шкале твердости веществ (шкале Мооса) оценена в десять баллов. Благодаря высокой твердости алмаз используют для изготовления буров, сверл, шлифовальных инструментов, стеклорезов, хотя для большинства это камень ювелиров, которые используют ограненные алмазы, называемые бриллиантами (цв. вклейка, рис. 23).

Таблица 7.3

## Физические свойства галогенов

Простое вещество	Агрегатное состояние при обычных условиях	Цвет	Запах	Температура, °C	
				плавления	кипения
Фтор F <sub>2</sub>	Газ; не сжижается при обычной температуре	Светло-желтый	Резкий, раздражающий	-220	-188
Хлор Cl <sub>2</sub>	Газ; сжижается при обычной температуре под давлением	Желто-зеленый	Резкий, удушливый	-101	-34
Бром Br <sub>2</sub>	Жидкость	Буровато-коричневый	Резкий, зловонный	-7	+58
Иод I <sub>2</sub>	Твердое вещество	Черно-фиолетовый с металлическим блеском	Резкий	+114	+186

Другая аллотропная модификация углерода — графит — несколько противоречит утверждению о том, что вещества с атомной кристаллической решеткой обладают высокой твердостью. Мягкость графита обусловлена слоистой структурой. В кристаллической решетке графита атомы углерода, лежащие в одной плоскости, прочно связаны в правильные шестиугольники. Связи между слоями малопрочные, а потому графит мягок. Но, как и алмаз, он тугоплавок. Из графита готовят электроды, твердые смазки, стержни для карандашей, замедлители нейтронов в ядерных реакторах.

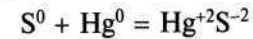
Если химические свойства металлов характеризуются как восстановительные, то для неметаллов характерны и восстановительные, и окислительные свойства. Способность неметаллов проявлять те или иные свойства определяется их положением в ряду электроотрицательности:



← Электроотрицательность уменьшается →

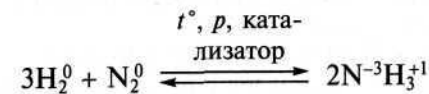
**Окислительные свойства неметаллов.** Понятно, что наиболее ярко окислительные свойства проявляются в реакциях с металла-

ми. Например, даже малоактивная ртуть при обычных условиях легко связывается с серой:

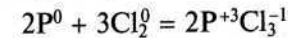


Эта реакция используется для сбора пролитой ртути. (Ртуть чрезвычайно ядовита.) Процесс называют *демеркуризацией* (в старые времена каждый металл считался представителем того или иного небесного тела на Земле; ртуть связывали с Меркурием).

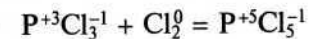
Аналогично, окислительные свойства неметаллы проявляют и по отношению к водороду. (*Почему?*) Многие реакции синтеза водородных соединений неметаллов, в частности аммиака, имеют большое практическое значение:



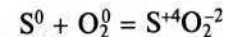
На примере водорода можно убедиться, что неметаллы (ведь водород тоже неметалл) способны проявлять и восстановительные свойства, все зависит от положения неметалла в ряду электроотрицательности; например:



и далее:

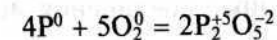


**Восстановительные свойства неметаллов.** На основании значений электроотрицательности можно предположить, что по отношению к фтору и кислороду остальные неметаллы всегда будут проявлять восстановительные свойства. Наиболее известны и значимы реакции горения неметаллов с участием кислорода:

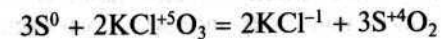


Эта реакция (цв. вклейка, рис. 24) является первой стадией процесса получения серной кислоты из серы (цв. вклейка, рис. 25). (*Напишите уравнения реакций для двух остальных стадий получения серной кислоты.*)

Аналогично, горение фосфора — это первая стадия получения чистой фосфорной кислоты:

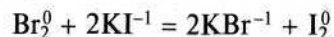
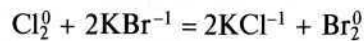


Восстановительные свойства неметаллы проявляют также в реакциях со сложными веществами — сильными окислителями. Например, реакция серы и фосфора с бертолетовой солью лежит в основе процесса зажигания обыкновенной спички:





Окислительно-восстановительные свойства галогенов характеризуются своеобразным рядом активности:  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ ; например:



Фтор, как и щелочные металлы, для реакций с растворами солей непригоден, так как реагирует с водой — вода горит во фторе. (Напишите уравнение реакции.)

? 1. Какими особенностями строения отличаются атомы и кристаллы неметаллов? Как их строение определяет свойства этого класса веществ? Какими свойствами — окислительными или восстановительными, характеризуются неметаллы?

2. Охарактеризуйте понятие электроотрицательность. Сравните ряд электроотрицательности неметаллов с рядом напряжений металлов.

3. Охарактеризуйте понятие аллотропия. Какими причинами она обусловлена? Сравните аллотропные модификации кислорода. Расскажите об аллотропии углерода.

4. Какие аллотропные модификации олова вы знаете? Как аллотропия олова доказывает относительность деления простых веществ на металлы и неметаллы?

5. Охарактеризуйте окислительные свойства неметаллов. Напишите уравнения реакций. Каким кристаллическим строением и свойствами будут обладать продукты реакций металлов с неметаллами? Приведите примеры.

6. Охарактеризуйте восстановительные свойства неметаллов, напишите уравнения реакций. Каким кристаллическим строением и свойствами будут обладать летучие водородные соединения неметаллов?

7. Напишите уравнения реакций взаимодействия красного фосфора с бертолетовой солью. Рассмотрите окислительно-восстановительные процессы.

8. Составьте уравнение реакции взаимодействия фосфора с азотной кислотой, которую описывает следующая схема:



9. Назовите области применения серы, фосфора, хлора, углерода, азота.

## 7.4. Водородные соединения неметаллов

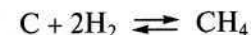
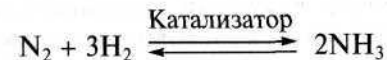
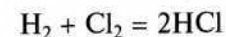
Общим свойством всех неметаллов является образование летучих водородных соединений, в большинстве которых неметалл проявляет низшую степень окисления (табл. 7.4).

Среди приведенных в табл. 7.4 много тех веществ, свойства, применение и получение которых вам известны из школьного курса: метан, аммиак, вода, сероводород, хлороводород.

Водородные соединения неметаллов

Период	Группа				
	III	IV	V	VI	VII
Второй	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> диборан	CH <sub>4</sub> метан	NH <sub>3</sub> аммиак	H <sub>2</sub> O вода	HF фтороводород
Третий	—	SiH <sub>4</sub> силан	PH <sub>3</sub> фосфин	H <sub>2</sub> S сероводород	HCl хлороводород
Четвертый	—	—	AsH <sub>3</sub> арсин	H <sub>2</sub> Se селеноводород	HBr бромоводород
Пятый	—	—	—	H <sub>2</sub> Te теллуридоводород	HI иодоводород

Наиболее простой способ получения этих соединений — непосредственное взаимодействие металла с водородом:



Таким способом в промышленности получают хлороводород и аммиак. Последние три реакции имеют в основном теоретическое значение.

Все водородные соединения неметаллов образованы ковалентными полярными связями, имеют молекулярное строение и при обычных условиях являются газами (кроме жидкой воды).

Для водородных соединений неметаллов характерно различное отношение к воде. Метан и силан в ней практически нерастворимы. Аммиак при растворении в воде образует слабое основание — гидрат аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ .

При растворении в воде сероводорода, селеноводорода, теллуридоводорода (их также называют халькогеноводородами), а также галогеноводородов образуются соответствующие кислоты:  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ , HF, HCl, HBr, HI.

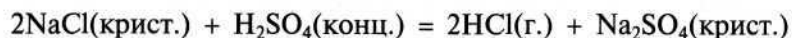
**Галогеноводороды и галогеноводородные кислоты.** Все галогеноводороды — бесцветные токсичные газы с резким запахом. Они очень хорошо растворяются в воде и дымятся во влажном возду-

хе, так как притягивают находящиеся в воздухе водяные пары, образуя при этом туманное облако. Высокую растворимость хлороводорода в воде демонстрируют следующие данные: при обычных условиях в 1 объеме воды растворяется около 500 объемов HCl.

Растворы галогеноводородов в воде являются кислотами: HF — фтороводородная, или плавиковая, кислота; HCl — хлороводородная, или соляная, кислота; HBr — бромоводородная кислота; HI — иодоводородная кислота. Способность их к электролитической диссоциации с образованием катионов водорода растет в ряду от HF к HI.

Самая сильная из галогеноводородных кислот — иодоводородная, а самая слабая — фтороводородная. Большая прочность химической связи H—F (поэтому фтороводородная кислота слабо диссоциирует в воде) обусловлена малым размером атома фтора и соответственно малым расстоянием между ядрами атомов водорода и фтора. С ростом радиуса атома от фтора к иоду растет и расстояние H—Г, прочность молекулы уменьшается и соответственно способность к электролитической диссоциации увеличивается.

Технически наиболее важными являются хлороводород и соляная кислота. В лабораторных условиях соляную кислоту получают по реакции, которую проводят при нагревании:



Необратимому протеканию этой реакции способствует летучесть хлороводорода.

Соляная кислота представляет собой бесцветную, дымящуюся на воздухе жидкость, которая несколько тяжелее воды. Это типичная кислота, а потому взаимодействует с металлами, оксидами металлов, основаниями и солями. (Приведите уравнения соответствующих реакций и охарактеризуйте их в свете теории электролитической диссоциации и процессов окисления—восстановления.)

Соляная кислота находит широкое применение (рис. 7.2).

Галогеноводородные кислоты образуют соли: фториды, хлориды, бромиды, иодиды соответственно. Последние три группы солей для многих металлов хорошо растворимы в воде.

Для обнаружения в растворе хлорид-, бромид- и иодид-ионов используют реакцию с нитратом серебра AgNO<sub>3</sub>. В результате реакции галогенидов (и самих галогеноводородных кислот) с нитратом серебра образуются осадки различных оттенков (цв. вклейка, рис. 26).

А вот для распознавания фтороводородной кислоты и фторидов нитрат серебра в качестве реактива не пригоден, так как образующийся AgF растворим в воде. Для доказательства наличия в

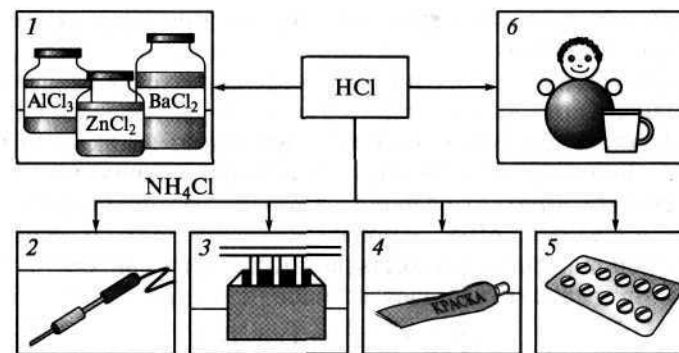
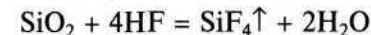


Рис. 7.2. Применение соляной кислоты:

1 — получение солей; 2 — паяние деталей; 3 — очистка поверхности металлов в гальваностегии; 4 — производство красок; 5 — приготовление лекарств; 6 — производство пластмасс и других синтетических материалов

растворе фторид-ионов можно использовать реакцию с ионами кальция, поскольку CaF<sub>2</sub> малорастворим.

Свое название плавиковая кислота получила из-за уникального свойства реагировать с оксидом кремния(IV), входящим в состав стекла, как бы «плавить» его:



Эту реакцию используют для изготовления надписей и рисунков на стекле. На стекло наносят тонкий слой парафина, по которому процарапывают рисунок, а затем изделие погружают в раствор плавиковой кислоты. Таким образом, например, литовский художник М. Чюрленис создал около 30 художественных произведений, хранящихся в музее его имени в г. Каунасе.

**Сероводород и сероводородная кислота.** Сероводород H<sub>2</sub>S — бесцветный газ с резким запахом. Очень ядовит, вызывает отравления даже при незначительном содержании в воздухе (около 0,01 %). Сероводород тем более опасен, что он может накапливаться в организме. Он соединяется с железом гемоглобина крови, что может привести к обморочному состоянию и смерти от кислородного голодания. В присутствии паров органических веществ токсичность сероводорода резко возрастает.

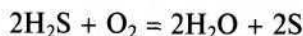
Вместе с тем сероводород обладает лечебными свойствами, он является составной частью некоторых лечебных минеральных вод (Пятигорск, Серноводск, Мацеста).

Сероводород содержится в вулканических газах и постоянно образуется на дне Черного моря. До верхних слоев сероводород не доходит, так как на глубине 150 м взаимодействует с проникающим сверху кислородом и окисляется им до серы. Сероводород

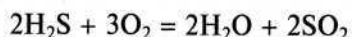
образуется при гниении белка, поэтому, например, тухлые яйца пахнут сероводородом.

При растворении сероводорода в воде образуется слабая сероводородная кислота, соли которой называют *сульфидами*. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфид аммония хорошо растворимы в воде, сульфиды же остальных металлов нерастворимы и окрашены в различные цвета: ZnS — белый, PbS — черный, MnS — розовый.

Сероводород горит. При охлаждении пламени (внесении в него холодных предметов) осаждается свободная сера:

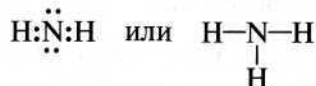


Если пламя не охлаждать и обеспечить избыток кислорода, то образуется оксид серы(IV):



Сероводород — сильнейший восстановитель. (*Почему?*)

**Аммиак.** Рассмотрим строение молекулы аммиака. На внешнем энергетическом уровне атом азота содержит пять электронов, из которых три электрона — неспаренные. Именно они и участвуют в формировании трех ковалентных связей с тремя атомами водорода при образовании молекулы аммиака:



Три общие электронные пары смещены в сторону более электроотрицательного атома азота, а поскольку молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды (рис. 7.3), то в результате смещения электронных пар возникает диполь, т.е. система с двумя полюсами.

Для молекул аммиака характерно связывание между собой. Этот особый вид межмолекулярной химической связи называют водородной связью:

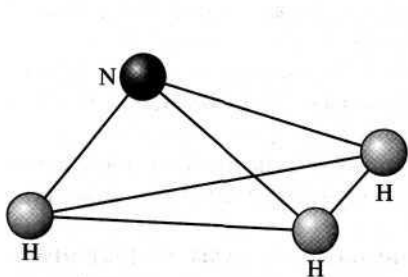
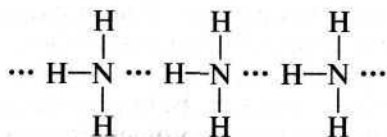


Рис. 7.3. Строение молекулы аммиака

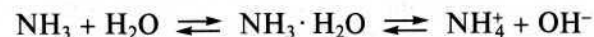


Аммиак — бесцветный газ с резким запахом, почти в два раза легче воздуха. Аммиак нельзя вдыхать продолжительное время, так как он ядовит. Этот газ легко сжимается при обычном давлении и температуре  $-33,4^\circ\text{C}$ ,

а при испарении жидкого аммиака из окружающей среды поглощается много теплоты, поэтому аммиак применяют в холодильных установках.

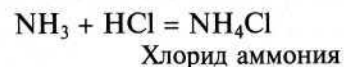
Аммиак очень хорошо растворим в воде: при температуре  $20^\circ\text{C}$  в 1 объеме воды растворяется около 710 объемов аммиака. Концентрированный водный раствор аммиака (25%-й по массе) называют *водным аммиаком*, или *аммиачной водой*. Используемый в медицине раствор аммиака известен под названием *нашатырный спирт*. Тот нашатырный спирт, который имеется в вашей домашней аптечке, содержит 10 % (по массе) аммиака.

Если к раствору аммиака прилить несколько капель фенолфталеина, он окрасится в малиновый цвет, т.е. покажет щелочную среду:

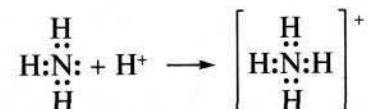


Наличием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  и объясняется щелочная реакция водных растворов аммиака. Если окрашенный фенолфталеином раствор аммиака подогреть, то окраска исчезает. (*Почему?*)

Аммиак взаимодействует с кислотами, образуя *соли аммония*. Если стеклянную палочку или стакан, смоченные раствором аммиака, поднести к другой палочке или стакану, смоченным раствором соляной кислоты, то появится густой белый дым (вот и верь после этого поговорке, что дыма без огня не бывает):



И водный раствор аммиака, и соли аммония содержат особый ион — катион аммония  $\text{NH}_4^+$ , играющий роль катиона металла. Он образуется в результате того, что атом азота, имеющий свободную (неподеленную) электронную пару, формирует еще одну ковалентную связь с катионом водорода, переходящим к аммиаку от молекул кислот или воды:

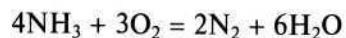


Такой механизм образования ковалентной связи, как вы знаете, называется *донорно-акцепторным*.

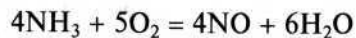
В данном случае донором свободной электронной пары выступает атом азота аммиака, а акцептором — катион водорода кислоты или воды.

Еще одно химическое свойство аммиака вы можете сами прогнозировать, если обратите внимание на степень окисления атома азота:  $\text{N}^{-3}\text{H}_3^+1$ . Конечно, аммиак — сильнейший восстановитель, т.е. его атом азота может только отдавать электроны, но не

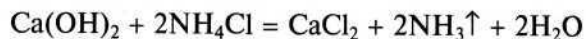
принимать их. Так, аммиак способен окисляться или до свободного азота (без участия катализатора):



или до оксида азота(II) (в присутствии катализатора):



Как производят аммиак в промышленности вы уже знаете — синтезом из азота и водорода. В лаборатории аммиак получают действием гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на соли аммония, чаще всего на хлорид аммония:



Газ собирают в перевернутый вверх дном сосуд, а распознают или по запаху, или по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, или по появлению белого дыма при внесении стеклянной палочки, смоченной соляной кислотой.

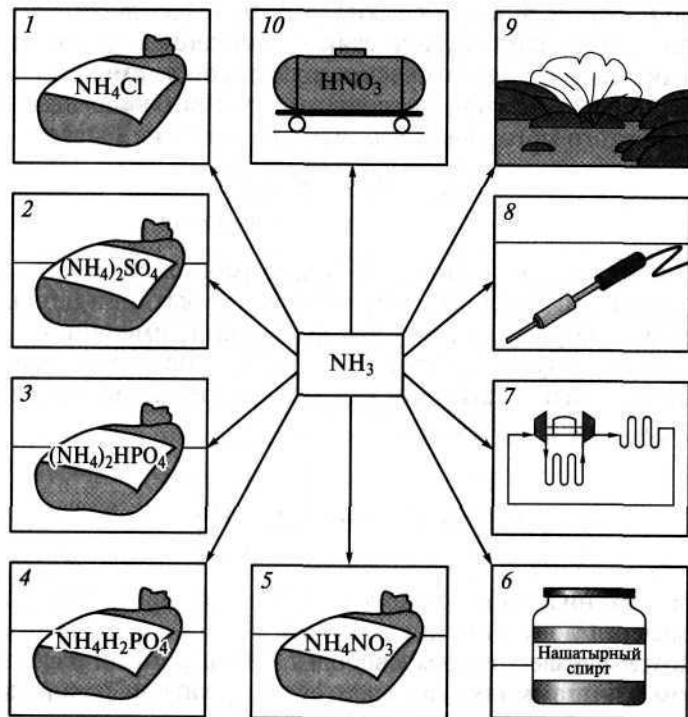


Рис. 7.4. Применение аммиака и солей аммония:

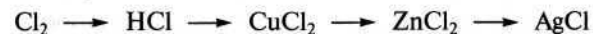
1—5 — производство минеральных удобрений; 6 — в медицине и быту (нашатырный спирт); 7 — в холодильных установках; 8 — паяние деталей; 9 — получение взрывчатых веществ; 10 — производство азотной кислоты

Аммиак и его соли широко используют в промышленности и технике, в сельском хозяйстве, быту (рис. 7.4)

? 1. Докажите зависимость степени электролитической диссоциации от природы электролита на примере галогеноводородных кислот:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ .

2. В четырех пробирках находятся прозрачные растворы плавиковой, соляной, бромоводородной и иодоводородной кислот. Как распознать эти вещества с помощью одного реактива?

3. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующие превращения:



Укажите окислительно-восстановительные реакции и рассмотрите их методом электронного баланса. Уравнения реакций с участием электролитов напишите также в ионной форме.

4. Какое из веществ: сера, сероводород, оксид серы(IV), серная кислота — проявляет только восстановительные, только окислительные или и окислительные, и восстановительные свойства? Почему? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.

5. Смешали два раствора: сероводорода и сернистого газа, образовался осадок серы. Напишите уравнение реакции и рассмотрите его с точки зрения окисления — восстановления.

6. Определите методом электронного баланса коэффициенты в уравнениях реакций, соответствующих следующим схемам:



7. Какие свойства аммиака лежат в основе его применения в медицине, в холодильных установках?

8. Какую степень окисления имеет азот в хлориде аммония, в нитрате аммония?

9. Определите коэффициенты в уравнении следующей химической реакции, используя метод электронного баланса:



10. При взаимодействии 535 г 20%-го раствора хлорида аммония с необходимым количеством гидроксида натрия было получено 33,6 л аммиака (н.у.). Каков выход аммиака в процентах от теоретически возможного? Какое количество вещества гидроксида натрия потребовалось для реакции?

## 7.5. Оксиды неметаллов

В оксидах неметаллов связь между атомами ковалентная полярная. Среди оксидов молекулярного строения есть газообразные —  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$  и др.; жидкие (летучие) —

SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; твердые (летучие) — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SeO<sub>2</sub>; твердый, очень тугоплавкий нелетучий оксид SiO<sub>2</sub> — вещество с атомной кристаллической решеткой.

Оксиды неметаллов, как вы знаете, делят на два подкласса: *несолеобразующие* и *солеобразующие*. К несолеобразующим оксидам относят SiO, N<sub>2</sub>O, NO, CO. Все остальные оксиды неметаллов являются солеобразующими, *кислотными*.

**Оксиды серы.** Сера образует два оксида — SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>. Оба оксида являются кислотными, т. е. взаимодействуют со щелочами, основными оксидами и водой. (*Напишите уравнения соответствующих реакций.*)

При горении серы, полном сгорании сероводорода и обжиге сульфидов образуется оксид серы(IV), который часто называют *сернистым газом*. (*Напишите уравнения соответствующих реакций.*) Он хорошо растворяется в воде, образуя слабую *сернистую кислоту*. Она неустойчива и разлагается на исходные вещества:



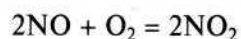
При взаимодействии со щелочами сернистый газ образует два ряда солей — средние, или *сульфиты*, и кислые — *гидросульфиты*. (*Почему?*)

Гидросульфит натрия NaHSO<sub>3</sub> и сульфит натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, как и сам сернистый газ, используют для отбеливания шерсти, шелка, бумаги и соломы, а также в качестве консервирующих средств для сохранения свежих плодов и фруктов.

**Оксиды азота.** Азот образует немало оксидов, из которых наиболее известны оксиды со всем спектром степеней окисления азота от +1 до +5: N<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> (или N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Оксиды азота(I), (II) N<sub>2</sub>O и NO — несолеобразующие оксиды; остальные — солеобразующие кислотные оксиды.

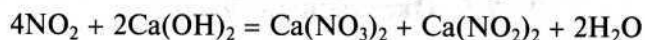
*Оксид азота(II)* NO токсичен. Представляет собой бесцветный газ, без запаха, почти не растворим в воде. Оксид азота(II) легко окисляется кислородом воздуха в оксид азота(IV):



*Оксид азота(IV)* NO<sub>2</sub> — весьма токсичный бурый газ. Если растворять NO<sub>2</sub> в воде в присутствии кислорода, то образуется азотная кислота:



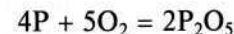
Аналогично оксид NO<sub>2</sub> реагирует с растворами щелочей:



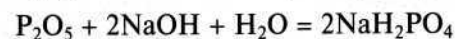
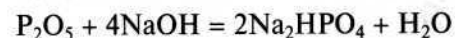
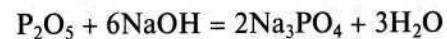
*Оксид азота(V)* N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — бесцветные кристаллы при температуре ниже 33,3 °С. Это типичный кислотный оксид, которому соответствует азотная кислота. Взаимодействует с водой, щелочами,

оксидами металлов. (*Напишите уравнения соответствующих реакций.*)

**Оксид фосфора(V).** Оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид, образуется при горении фосфора в виде густого белого дыма, состоящего из мелких белых кристалликов:



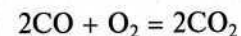
Это типичный кислотный оксид, который взаимодействует с водой, образуя *фосфорную кислоту*, а также с основными оксидами и щелочами с образованием различных солей: средних, или *фосфатов*, и кислых — *гидрофосфатов* и *дигидрофосфатов*:



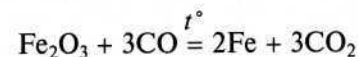
**Оксиды углерода.** Углерод образует два оксида: оксид углерода(II) CO и оксид углерода(IV) CO<sub>2</sub>.

*Оксид углерода(II)* имеет ряд синонимов: угарный газ, окись углерода, монооксид углерода. Это газ без цвета, запаха и вкуса; плохо растворим в воде. Как следует из тривиального названия, угарный газ очень ядовит, так как соединяется с гемоглобином крови и лишает его способности переносить кислород. Первая помощь при угаре — это свежий воздух.

Оксид углерода(II) является сильным восстановителем, поэтому горит:



Он также восстанавливает металлы из их оксидов и потому применяется в пирометаллургии. Основной доменного процесса являются реакции, суммарное уравнение которых имеет вид:



*Оксид углерода(IV)* имеет много синонимических названий: углекислый газ, угольный ангидрид, диоксид углерода и даже химически неверное название «углекислота».

В промышленности CO<sub>2</sub> получают обжигом известняка, горением кокса или углеводородного сырья. В лаборатории углекислый газ получают действием соляной кислоты на мрамор (рис. 7.5):



Молекула углекислого газа образована двумя двойными полярными ковалентными связями:



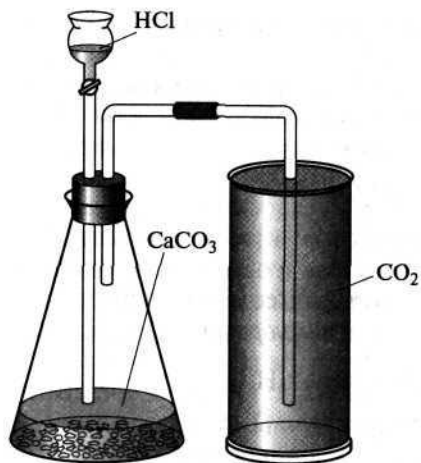
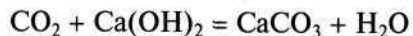
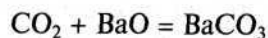


Рис. 7.5. Получение углекислого газа в лабораторных условиях

кислотный оксид, поэтому взаимодействует со щелочами, основными оксидами и водой:



Последняя реакция является качественной реакцией на углекислый газ, так как сопровождается помутнением известковой воды (цв. вклейка, рис. 27), которое, однако, исчезает при дальнейшем пропускании углекислого газа из-за превращения нерастворимого карбоната кальция в растворимый гидрокарбонат:

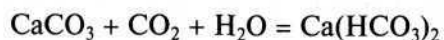


Рис. 7.6. Для тушения пожаров используют углекислотный огнетушитель

Из-за линейного строения несмотря на полярность связей молекула в целом неполярная, поэтому углекислый газ малорастворим в воде (0,88 объема  $\text{CO}_2$  в 1 объеме воды при температуре  $20^\circ\text{C}$ ). При охлаждении под давлением углекислый газ превращается в сухой лед — твердую снегообразную массу, которую в промышленности прессуют и используют для охлаждения продуктов, прежде всего мороженого.

Углекислый газ при обычных условиях не имеет цвета, запаха и примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха.

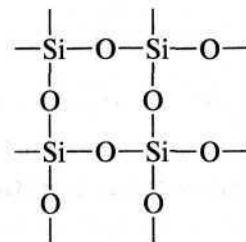
По свойствам это типичный

Углекислый газ применяют в производстве сахара (для очистки сока свеклы), соды, мочевины, для приготовления газированных напитков, при тушении пожаров (рис. 7.6), в газовых лазерах. Твердый  $\text{CO}_2$  — хладагент.

**Оксид кремния(IV).** Многие минералы образованы оксидом кремния(IV)  $\text{SiO}_2$ . К ним относятся горный хрусталь, кварц, кремнезем. Оксид кремния(IV)

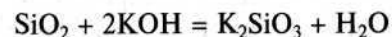
составляет основу таких полудрагоценных камней, как агат, амethyst, яшма (цв. вклейка, рис. 28).

Диоксид кремния — твердое кристаллическое вещество полимерного строения, в котором каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода прочными связями:



Это типичный кислотный оксид, который в воде не растворяется. Его гидроксиды — кремниевые кислоты — получают косвенными методами.

Диоксид  $\text{SiO}_2$  взаимодействует со щелочами, образуя силикаты:



Диоксид кремния сплавляют с основными оксидами также с образованием силикатов:

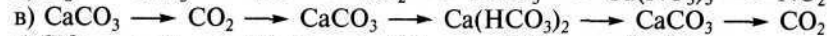
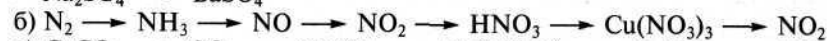
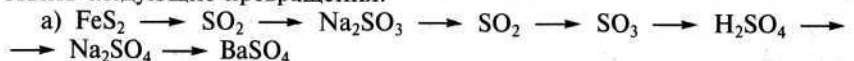


С кислотами (за исключением плавиковой кислоты) диоксид кремния не взаимодействует.

Монокристаллы диоксида кремния применяют в генераторах ультразвука, звуковоспроизводящей аппаратуре и т. п. Такие кристаллы выращивают в гидротермальных условиях из расплавов  $\text{SiO}_2$ . Природный  $\text{SiO}_2$  — сырье в производстве кремния, кварцевого стекла, компонент керамики, обычного стекла и цемента. Из расплавленного кварца изготавливают различную кварцевую химическую посуду, которая выдерживает высокую температуру и не трескается при резком охлаждении.

- ?
1. Какие типы оксидов образуют неметаллы? Какое агрегатное состояние для них характерно?
  2. Какие типы кристаллических решеток характерны для твердых оксидов неметаллов? Какие из оксидов имеют полимерное строение?
  3. Напишите формулы оксидов серы, а также уравнения реакций, характеризующие их свойства.
  4. Напишите формулы оксидов азота, а также уравнения реакций, характеризующие их свойства.
  5. Напишите формулы оксидов углерода, а также уравнения реакций, характеризующие их свойства.

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Рассмотрите процессы в свете теории электролитической диссоциации и окисления—восстановления.

7. Сравните строение и свойства оксидов углерода(IV) и кремния(IV).

## 7.6. Гидроксиды неметаллов

При растворении в воде кислотных оксидов образуются гидроксиды, которые являются кислородсодержащими кислотами. Кислоты и кислотные оксиды в результате химических реакций образуют соли, в которых неметалл сохраняет присущую ему степень окисления.

Оксиды и соответствующие им гидроксиды — кислоты, в которых неметалл проявляет степень окисления, равную номеру группы (т.е. высшее ее значение), так и называют *высшими*.

В пределах одного периода с ростом номера группы происходит усиление кислотных свойств оксидов и соответствующих им гидроксидов:



↑  
Усиление кислотных свойств оксидов и гидроксидов неметаллов

### Кислородсодержащие кислоты хлора

Хлор образует четыре кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую  $\text{HClO}$ , хлористую  $\text{HClO}_2$ , хлорноватую  $\text{HClO}_3$  и хлорную  $\text{HClO}_4$ .

Сила кислородных хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду:



поскольку растет значение степени окисления кислотообразователя — хлора. (*Рассчитайте степени окисления.*)

Каждой из этих одноосновных кислот соответствует ряд солей:  $\text{HClO}$  — гипохлориты,  $\text{HClO}_2$  — хлориты,  $\text{HClO}_3$  — хлораты,  $\text{HClO}_4$  — перхлораты. Наибольшее практическое значение имеют растворы гипохлоритов калия и натрия (жавелевая вода), гипо-

хлорит кальция (хлорная, или белильная, известь), хлорат калия (бертолетова соль). Последняя широко используется при изготовлении спичек, фейерверков, бенгальских огней (цв. вклейка, рис. 29), а в лаборатории — для получения кислорода и хлора. При нагревании до температуры  $400^\circ\text{C}$  без катализатора из хлоратов образуются перхлораты:



Аналогично при нагревании гипохлорита без катализатора образуется хлорат:



### Кислородсодержащие кислоты серы

Среди всех кислородсодержащих кислот серы наиболее известны две: сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Сернистая кислота.** Существует только в растворах, так как легко разлагается на воду и сернистый газ. Как двухосновная сернистая кислота образует два ряда солей: средние — сульфиты и кислые — гидросульфиты. О значении этих солей уже упоминалось при рассмотрении соответствующего сернистой кислоте оксида — сернистого газа.

**Серная кислота.** *Получение серной кислоты.* Осуществляют в три стадии.

1. Получение  $\text{SO}_2$ . В качестве сырья применяют серный колчедан, серу или сероводород.

2. Получение  $\text{SO}_3$ . Этот процесс вам уже известен — окисление  $\text{SO}_2$  кислородом проводят с помощью катализатора.

3. Получение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В отличие от известной вам реакции, описываемой уравнением  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ , процесс растворения оксида серы(VI) проводят не в воде, а в концентрированной серной кислоте, при этом получают раствор, называемый *олеумом*.

Химические процессы производства серной кислоты можно представить в виде следующей схемы:

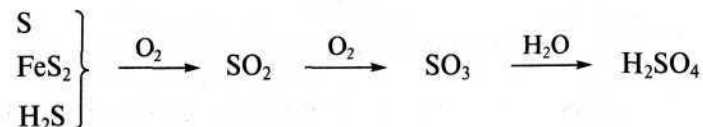


Схема производства серной кислоты представлена на рис. 7.7. *Первую стадию* проводят в печи для обжига в кипящем слое, так как обжиг колчедана — процесс гетерогенный. Перед обжигом колчедан размалывают и подают в печь ленточными транспортерами. В обжиговой печи через измельченный колчедан пропускают сильную струю воздуха. Частицы колчедана оказываются во

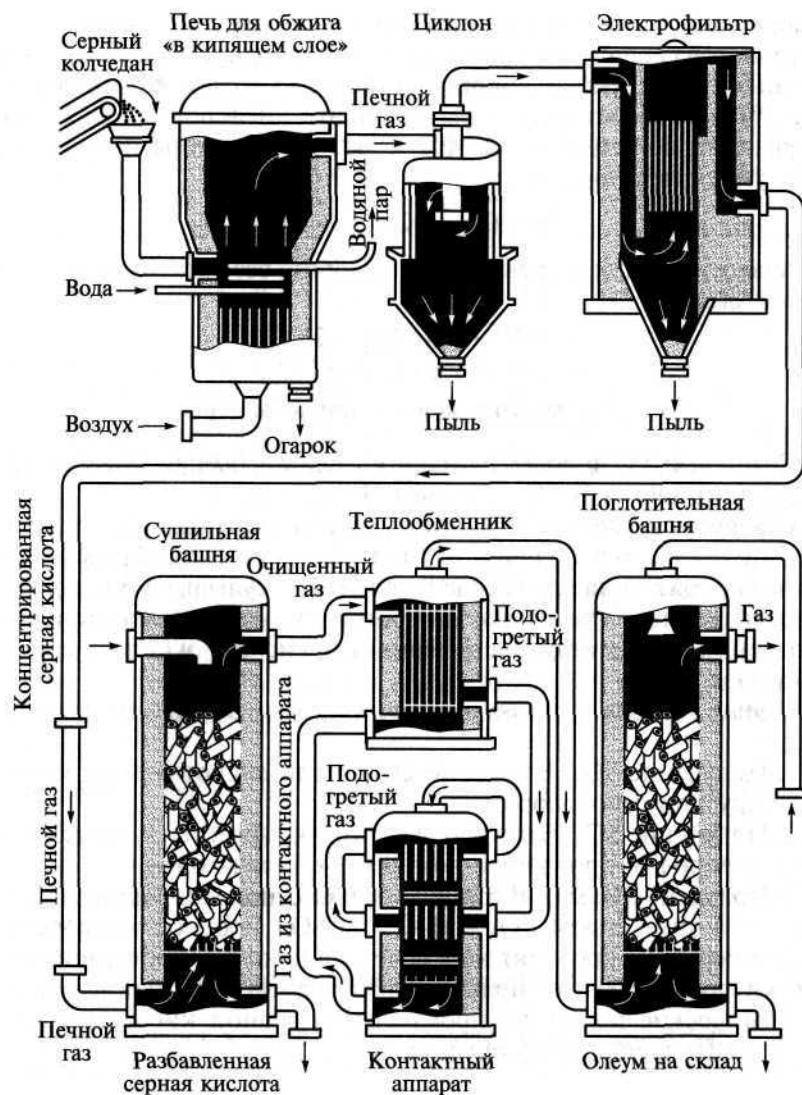


Рис. 7.7. Схема производства серной кислоты

взвешенном состоянии, создавая иллюзию кипящей жидкости, что и дало название — *метод кипящего слоя*.

Полученный оксид серы(IV) направляют на очистку от крупной пыли в циклон, от мелкой пыли — в электрофильтр, затем сушат в сушильной башне, промывая его серной кислотой. После этого очищенный и осушенный газ подогревают в теплообменнике.

*Вторую стадию* — получение  $SO_3$  — проводят в контактном аппарате. В нем на специальных полочках-решетках размещают слоями катализатор, созданный на основе оксида ванадия(V)  $V_2O_5$ . Между слоями катализатора располагают трубки теплообменника, по которым подают обжиговый газ для подогрева. При этом одновременно решают проблему нагревания  $SO_2$  и охлаждения до необходимой температуры  $SO_3$ . Такой принцип — *принцип теплообмена* — широко применяют на химическом производстве. Выходящий из контактного аппарата газ направляют в трубки теплообменника для дальнейшего охлаждения и передачи теплоты очищенному и осушенному  $SO_2$ .

Для *третьей стадии* — поглощения  $SO_3$  — воду не применяют, так как из-за выделяющейся теплоты вода превращается в пар, и серная кислота образуется в виде капелек тумана. Поэтому  $SO_3$  в поглотительной башне растворяют в концентрированной серной кислоте.

Поглощение  $SO_3$  серной кислотой — процесс гетерогенный, и для создания большей поверхности соприкосновения поглотительную башню заполняют кольцами из огнеупорной керамики. Кислота, стекая сверху, омывает большое число колец (*принцип противотока*), создавая тем самым большую площадь соприкосновения с  $SO_3$ . Полученный олеум направляют на склад готовой продукции.

Производство серной кислоты создает немало экологических проблем. Выбросы и отходы сернокислотных заводов вызывают крайне негативное воздействие на окружающую среду: увеличение числа заболеваний дыхательной системы у человека и животных, гибель растительности и подавление ее роста, повышение коррозионного износа материалов, разрушение сооружений из известняка и мрамора, закисление почв и др. Поэтому основную массу серной кислоты получают не из серного колчедана, а из серы, а также как побочный продукт при получении цветных металлов.

*Свойства серной кислоты.* Химически чистая серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. Обладает сильными гигроскопическими свойствами, поэтому применяется для осушения газов. Она хорошо растворяет оксид серы(VI) и, как вы уже знаете, этот раствор называют *олеумом*.

Вы также знаете правило разбавления концентрированной серной кислоты: нельзя приливать воду к кислоте (*Почему?*), а следует осторожно, тоненькой струйкой вливать кислоту в воду, непрерывно помешивая раствор.

Химические свойства серной кислоты в значительной степени зависят от ее концентрации.

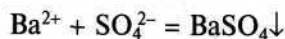
Разбавленная серная кислота проявляет все характерные свойства кислот: взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с оксидами металлов (основными и ам-



фотерными), с основаниями и солями. (Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.)

Поскольку серная кислота двухосновная, она образует два ряда солей: средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты).

Реактивом на серную кислоту и сульфаты является хлорид бария: сульфат-ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  образуют белый нерастворимый сульфат бария:



Концентрированная серная кислота по свойствам сильно отличается от разбавленной. Так, при взаимодействии концентрированной серной кислоты с металлами водород не выделяется, поскольку окислителем выступают уже не катионы водорода, а сульфат-анионы. Например, разбавленная серная кислота окис-

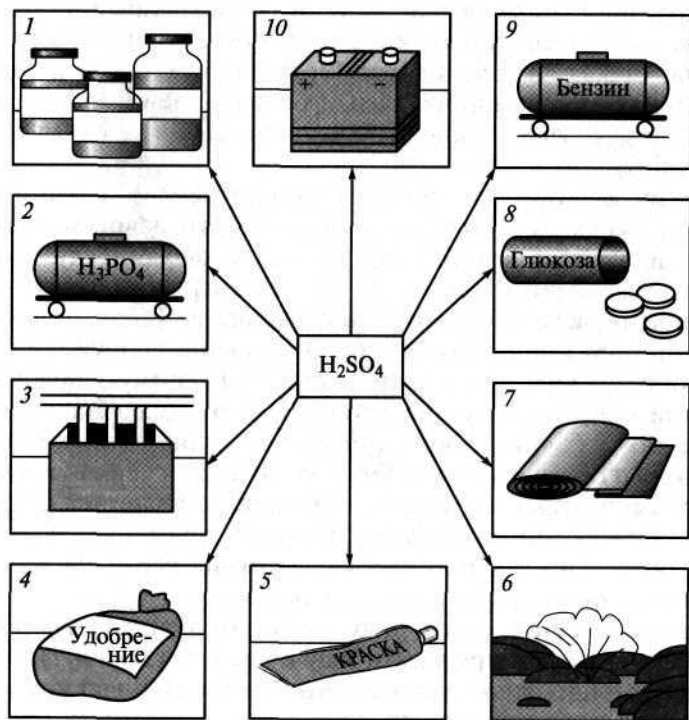
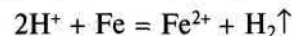
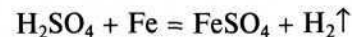


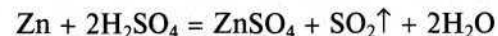
Рис. 7.8. Применение серной кислоты:

1—8 — производство химических продуктов и товаров: солей (1), кислот (2), электролитической меди (3), минеральных удобрений (4), красителей (5), взрывчатых веществ (6), искусственного шелка (7), глюкозы (8); 9 — при очистке нефтепродуктов; 10 — в качестве электролита в аккумуляторах

ляет железо до сульфата железа(II) и не взаимодействует с металлами, расположенными в ряду напряжений после водорода:



Концентрированная серная кислота окисляет металлы вне зависимости от их положения в ряду напряжений, но не реагирует с железом, золотом и металлами платиновой группы:



А вот железо пассивируется концентрированной серной кислотой, так же как алюминий и хром, поэтому по железной дороге сильноконцентрированную (более 90%) серную кислоту перевозят в алюминиевых и стальных цистернах.

**Применение серной кислоты.** Серную кислоту широко используют в производстве удобрений, минеральных кислот, солей, синтетических моющих средств, для получения дымообразующих и взрывчатых веществ, изооктана, капролактама, простых и сложных эфиров, как компонент нитрующих смесей, сульфидирующий реагент для получения многих красителей и лекарств, при очистке нефтепродуктов, травлении металлов, в гидрометаллургии, как электролит в аккумуляторах (рис. 7.8).

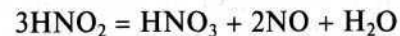
### Кислородсодержащие кислоты азота

Из кислородсодержащих кислот азота наиболее известны азотистая  $\text{HNO}_2$  и азотная  $\text{HNO}_3$  кислоты.

**Азотистая кислота.** Получается при растворении оксида азота(III) в воде:



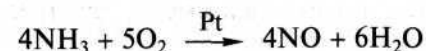
Азотистая кислота неустойчива и легко разлагается:



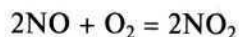
А вот ее соли — нитриты — более устойчивы. Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. В небольших дозах их используют при изготовлении колбас, однако большие дозы их ядовиты.

**Азотная кислота. Получение азотной кислоты.** В промышленности азотную кислоту получают в три стадии.

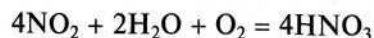
1. Контактное окисление аммиака до оксида азота(II):



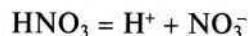
2. Окисление оксида азота(II) до оксида азота(IV) кислородом воздуха:



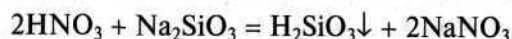
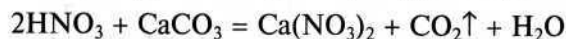
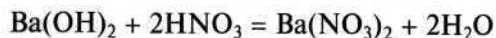
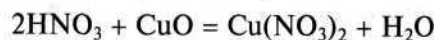
3. Взаимодействие оксида азота(IV) с водой в избытке кислорода:



*Свойства азотной кислоты.* В разбавленных растворах азотная кислота полностью диссоциирует:

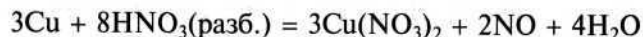
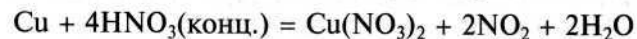


Азотная кислота проявляет все типичные свойства кислот: взаимодействует с оксидами металлов, основаниями, солями:



(Напишите ионные уравнения приведенных реакций.)

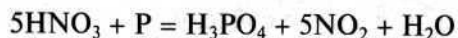
Азотная кислота — очень сильный окислитель, так как содержит атом азота в максимальной степени окисления (+5). Поэтому она взаимодействует со многими простыми и сложными веществами, восстанавливаясь до степеней окисления от +4 до -3 в зависимости от условий реакции, концентрации кислоты и восстановительных свойств реагента, например:



(Рассмотрите окислительно-восстановительные процессы, составьте уравнения электронного баланса.)

Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, хром, алюминий, поэтому ее перевозят по железной дороге в стальных и алюминиевых цистернах.

Реагируя с неметаллами, концентрированная азотная кислота восстанавливается, как правило, до  $\text{NO}_2$ :



*Применение азотной кислоты.* Азотную кислоту используют для производства азотных и комплексных удобрений, серной и фосфорной кислот, взрывчатых веществ, красителей, лекарств, пластмасс, пленок, нитролаков и нитроэмалей, искусственных волокон, как компонент нитрующей смеси, для травления и растворения металлов в металлургии.

## Кислородсодержащие кислоты фосфора

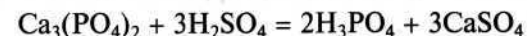
Наибольшее значение имеет трехосновная *ортофосфорная*, или просто *фосфорная*, кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Это твердое кристаллическое вещество, которое смешивается с водой в любых соотношениях. В отличие от азотной кислоты фосфорная не является сильным окислителем и не разлагается при нагревании.

*Получение фосфорной кислоты.* Получают эту кислоту двумя способами: термическим и экстракционным.

1. Термический способ применяют для получения чистой фосфорной кислоты по следующей цепочке превращений:



2. Экстракционный способ заключается в обработке природного измельченного фосфорита серной кислотой:



*Свойства фосфорной кислоты.* Как трехосновная ортофосфорная кислота образует три ряда солей: кислые (дигидрофосфаты и гидрофосфаты) и средние (фосфаты), равно как и соответствующий ей оксид фосфора(V).

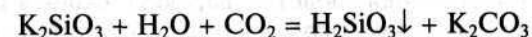
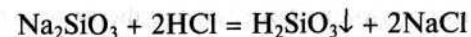
Все фосфаты кроме фосфатов щелочных металлов в воде нерастворимы. Нерастворим также и фосфат лития. Все дигидрофосфаты в воде хорошо растворимы, а гидрофосфаты по растворимости занимают промежуточное положение между фосфатами и дигидрофосфатами.

*Применение фосфорной кислоты.* Фосфорную кислоту используют для производства удобрений, кормовых добавок, различных фосфатов. Она является ценным катализатором в органическом синтезе и компонентом антикоррозионных покрытий на металлах. Очищенную (пищевую) фосфорную кислоту применяют для придания кислого вкуса безалкогольным напиткам и для осветления сахара.

## Кремниевая кислота и ее соли

Для более простого восприятия многочисленных кремниевых кислот удобно пользоваться формулой *метакремниевой* кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , которую часто называют просто *кремниевой*.

*Получение кремниевой кислоты.* Эту нерастворимую кислоту получают по реакции обмена между солью кремниевой кислоты и другой более сильной кислотой:



**Свойства кремниевой кислоты.** Кремниевая кислота разлагается при нагревании, при этом получают дисперсный аморфный  $\text{SiO}_2$  удельной поверхностью около  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , так называемую белую сажу, которую используют в качестве наполнителя при производстве резины и в качестве адсорбента в хроматографии.

Кремниевая кислота образует соли — силикаты, из которых в воде растворимы только силикаты щелочных металлов. При растворении эти силикаты образуют коллоидные растворы, которые называют жидким стеклом. Такие растворы используют для огнеупорной пропитки театральных декораций и в качестве всем знакомого силикатного клея. Растворы таких солей имеют ярко выраженную щелочную реакцию, поскольку хорошо гидролизуются по катиону.

**Применение.** Соединения кремния служат основой для производства керамики, стекла, цемента, фарфора, силикатного кирпича, т.е. всех тех материалов, которые составляют основу силикатной промышленности.

**Стекло.** Различают кварцевое, оконное, термостойкое, оптическое, тарное и другие виды стекла.

Кварцевое стекло, как уже говорилось, изготавливают переплавкой диоксида кремния. Оконное и тарное стекло варят в особых стекловаренных печах из смеси песка, известняка и соды. Состав его можно выразить формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Термостойкое стекло благодаря наличию в нем около 12 % оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет очень малый коэффициент теплового расширения. Название следующего вида стекла — оптическое — говорит само за себя. Свинцовое оптическое стекло содержит около 50 %  $\text{PbO}$ , баритовое — около 42 %  $\text{BaO}$  и 3 %  $\text{PbO}$ . Большой популярностью пользуется особое хрустальное стекло, которое обладает большой лучепреломляемостью. Его готовят сплавлением диоксида кремния с поташом и оксидом свинца(II).

Дополнительные качества стеклу придают различные добавки. Так, оксид хрома(III) окрашивает стекло в зеленый цвет, оксид кобальта(III) — в синий, оксид железа(III) — в коричневый. Незначительная добавка к стеклу коллоидного золота превращает его в рубиновое стекло.

**Цемент.** Получают спеканием глины и известняка в специальных вращающихся печах. Если смешать порошок цемента с водой, то образуется цементное тесто, или, как его называют строители, «раствор», который постепенно затвердевает. При добавлении к цементу песка или щебня в качестве наполнителя получают бетон. Прочность бетона возрастает, если в него вводят железный каркас, — получают железобетон, из которого готовят панели для зданий, блоки перекрытий, фермы мостов и т.д.

**Керамика.** Для производства фарфора, фаянса и гончарных изделий готовят исходное сырье — шихту из глинистых веществ,

кварца и полевого шпата, которую с помощью воды переводят в пластическое состояние, формуют изделия, высушивают их и обжигают при высокой температуре. Фарфор обжигают дважды: сначала при температуре  $900\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ , затем — при  $1320\text{—}1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

? 1. Какие соединения называют гидроксидами? Какие типы гидроксидов вам известны? Какие гидроксиды образуют неметаллы?

2. Что представляют собой высшие гидроксиды неметаллов? Как изменяется характер этих гидроксидов в пределах одного периода?

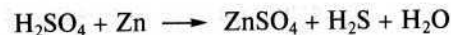
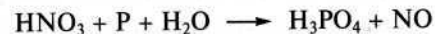
3. Какие кислородсодержащие кислоты образует хлор? Напишите их формулы, определите по формулам степени окисления хлора. Как называют соответствующие этим кислотам соли?

4. Что такое бертолетова соль? Где ее применяют?

5. Какие кислородсодержащие кислоты образует сера? Напишите их формулы; определите по формулам степень окисления серы. Какие соли образуют серасодержащие кислородные кислоты? Как отличить растворы сульфатов, сульфитов и сульфидов?

6. Какие кислородсодержащие кислоты образует азот? Напишите их формулы, определите по формулам степени окисления азота. Почему азотсодержащие кислородные кислоты образуют по одному ряду солей?

7. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций по следующим схемам:



8. Даны растворы хлорида, сульфата и силиката натрия. Как определить каждую из этих солей с помощью характерных реакций?

9. Даны соли: хлорид, сульфат, карбонат и силикат калия. Какие из солей покажут в растворе щелочную реакцию? Почему? Напишите уравнения происходящих процессов в молекулярном и ионном виде.

### 8.1. Металлы — химические элементы

Большинство химических элементов (92 из 114 известных) относят к металлам.

! **Металлы** — это химические элементы, атомы которых отдают электроны внешнего (некоторые — и предвнешнего) электронного слоя, превращаясь в положительные ионы — катионы.

Это свойство атомов металлов определяется тем, что они имеют сравнительно большие радиусы и малое число электронов (в основном — 1—3 электрона) на внешнем слое. Исключение составляют лишь атомы шести металлов: атомы германия, олова, свинца на внешнем слое имеют 4 электрона, атомы сурьмы, висмута — 5, атомы полония — 6 электронов.

Для атомов металлов характерны небольшие значения электроотрицательности (0,7—1,9) и исключительно восстановительные свойства, т.е. они способны отдавать электроны.

В Периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева металлы находятся ниже диагонали бор — астат, а также выше диагонали в побочных подгруппах (рис. 8.1). В периодах и главных подгруппах действуют известные вам закономерности в изменении металлических, а значит, и восстановительных свойств атомов элементов, а именно:

- в главной подгруппе:
  - число электронов на внешнем слое *не изменяется*;
  - радиус атома *увеличивается*;
  - электроотрицательность *уменьшается*;
  - восстановительные свойства *усиливаются*;
  - металлические свойства *усиливаются*;
- в периоде:
  - заряд ядра атома *увеличивается*;
  - радиус атома *уменьшается*;
  - число электронов на внешнем слое *увеличивается*;
  - электроотрицательность *увеличивается*;
  - восстановительные свойства *уменьшаются*;
  - металлические свойства *ослабевают*.

Химические элементы, расположенные вблизи диагонали бор — астат (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственными свойствами: в одних соединениях эти элементы ведут себя как металлы, в других — проявляют свойства неметаллов.

В побочных подгруппах восстановительные свойства металлов с ростом порядкового номера чаще всего уменьшаются. Сравните активность известных вам металлов побочной подгруппы I группы: Cu, Ag, Au; побочной подгруппы II группы: Zn, Cd, Hg — и вы убедитесь в этом сами.

Указанную закономерность можно объяснить тем, что на прочность связи валентных электронов с ядром у атомов этих металлов в большей степени влияет заряд ядра, а не радиус атома. Заряд ядра значительно увеличивается, притяжение электронов к ядру усиливается. Радиус атома при этом хотя и увеличивается, но не столь значительно, как у металлов главных подгрупп.

Простые вещества, образованные металлами, и сложные металлсодержащие вещества играют важнейшую роль в минеральной и органической «жизни» Земли. Достаточно вспомнить, что атомы (ионы) элементов-металлов являются составной частью соединений, определяющих обмен веществ в организме человека, животных, растений (табл. 8.1). Например, в крови человека найдено 76 элементов и только 14 из них не являются металлами. В организме человека некоторые элементы-металлы (кальций, калий, натрий, магний) присутствуют в большом количестве, т.е. являются макроэлементами. А такие металлы, как хром, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден присутствуют в небольших количествах, т.е. это микроэлементы. Если принять массу человека равной 70 кг, то в его организме содержится (в граммах): кальция 1700, калия 250, натрия 70, магния 42, железа 5, цинка 3. Все металлы чрезвычайно важны. При их недостатке возникают проблемы со здоровьем.

Например, ионы натрия регулируют содержание воды в организме, передачу нервного импульса. Его недостаток приводит к головной боли, слабости, ухудшению памяти, потере аппетита, а избыток — к повышению артериального давления (гипертонии), заболеваниям сердца. Специалисты по питанию рекомендуют взрослому человеку потреблять в сутки не более 5 г (1 чайной ложки) поваренной соли NaCl.

Период	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1								
2	Li							
3								
4								
5								
6								
7	Fr							85At

Рис. 8.1. Положение металлов в периодах и группах Периодической таблицы

О единстве химической организации живой природы говорит тот факт, что два важнейших соединения растений и животных — хлорофилл и гемоглобин — имеют удивительное сходство в строении и отличаются лишь природой биогенного элемента-металла: в центре молекулы хлорофилла содержится атом магния, а гемоглобина — атом железа.

Таблица 8.1

**Влияние недостатка и избытка ионов металлов на состояние организма растений, животных и человека**

Металл	Влияние металла (иона) на состояние организма	
	Недостаток	Избыток
Литий	—	Развитие особых форм растений
Натрий	У животных — мышечные боли, слабость. У растений — нарушение процесса образования хлорофилла	У человека — гипертония. У растений — развитие галофитных форм*
Магний	У растений — мраморность листьев. У животных — травяная тетания**	У человека возможно отравление магнием (паралич дыхания)
Кальций	У животных — остеопороз***	Антагонист (т. е. действует противоположно) магния; применяют при отравлении магнием
Алюминий	—	Развитие особых форм растений. У человека — снижение умственных способностей, невриты
Марганец	У растений — хлороз. У птиц — нарушения развития крыльев	Нарушения развития растений. В высоких степенях окисления сильно токсичен
Железо	У растений — хлороз, замедление образования хлорофилла. У животных — анемические явления	В больших количествах токсично для животных и растений
Медь	У животных — анемия	В повышенной концентрации токсична для животных и растений

Металл	Влияние металла (иона) на состояние организма	
	Недостаток	Избыток
Кобальт	У животных — малокровие — анемия (при содержании ниже $2 \cdot 10^{-6}\%$ )	То же
Цинк	Заболевания растений	Токсичен для животных и растений
Молибден	Заболевания бобовых растений	При избытке в почвах — заболевания скота

\* Галофитные формы растений — формы растений, устойчивые к повышенной концентрации солей (в частности, хлорида натрия) в почве, в питательном растворе. Произрастают на сильно засоленных почвах: по берегам морей, на солончаках и т. п.

\*\* Тетания (лат. *tetanus* — столбняк; греч. *tétanos* — напряжение, оцепенение, судорога) — состояние организма, характеризующееся длительным сокращением и максимальным напряжением мышц.

\*\*\* Остеопороз — заболевание, обусловленное изменением структуры костной ткани из-за недостатка ионов  $Ca^{2+}$ .

❓ 1. Какими особенностями характеризуется строение атомов металлов?

2. Как изменяются металлические свойства химических элементов в периодах и группах таблицы Менделеева? Как эти изменения связаны со строением атомов элементов?

3. Какие из химических элементов-металлов проявляют двойственные свойства? Почему?

4. Какие элементы называют макроэлементами? Микроэлементами? Какие из металлов относятся к микро- и макроэлементам?

5. Какую биологическую роль играют недостаток и избыток металлов в организме растений и животных?

6. Укажите аналогии в химической организации растений и животных на примере железа и магния.

## 8.2. Металлы — простые вещества

С развитием производства металлов (простых веществ и сплавов) связано возникновение цивилизации («бронзовый век», «железный век»).

Начавшаяся примерно 100 лет назад научно-техническая революция, затронувшая промышленность и социальную сферу, также тесно связана с производством металлов. На основе вольфрама, молибдена, титана и других металлов были созданы коррозионно-стойкие, сверхтвердые, тугоплавкие сплавы, применение которых сильно расширило возможности машиностроения.

Все же не следует забывать, что в большинство сплавов входит давно известный металл железо, а основу многих легких сплавов составляют сравнительно «молодые» металлы — алюминий и магний.

Сверхновыми являются композиционные материалы, представляющие, например, полимер или керамику, которые внутри (как бетон железными прутьями) упрочнены металлическими волокнами, которые могут быть из вольфрама, молибдена, стали и других металлов и сплавов.

**Физические свойства металлов.** Металлический блеск, пластичность, высокая электро- и теплопроводность, рост электрического сопротивления при повышении температуры, высокие значения плотности, температуры кипения и температуры плавления, твердости, магнитных характеристик — все эти практически важные свойства, общие для всех металлов, обусловлены металлической кристаллической решеткой и металлической химической связью.

Все металлы — твердые вещества, кроме жидкой ртути, которая при низких температурах становится твердой и ковкой, как свинец. Не обладают пластичностью лишь хрупкие висмут и марганец.

Все металлы имеют серебристо-белый или серый цвет (цв. вклейка, рис. 30). Стронций, золото и медь в большей степени поглощают короткие волны (близкие к фиолетовому цвету) и отражают длинные волны спектра, поэтому имеют соответственно светло-желтый, желтый и «медный» цвет. Очень тонкие листики серебра и золота имеют совершенно неожиданный вид — они представляют собой голубовато-зеленую фольгу, а мелкие порошки металлов кажутся темно-серыми, даже черными. И только магний и алюминий, как вы знаете, в порошке сохраняют серебристо-белый цвет.

**Классификация металлов.** В технике металлы принято классифицировать по различным физическим свойствам:

по плотности — *легкие* ( $\rho < 5 \text{ г/см}^3$ ) и *тяжелые* ( $\rho > 5 \text{ г/см}^3$ ) металлы;

температуре плавления — *легкоплавкие* и *тугоплавкие* металлы.

Железо и его сплавы в технике принято считать *черными металлами*, а все остальные — *цветными*.

Существует классификация металлов и по химическим свойствам.

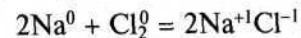
Металлы с низкой химической активностью называют *благородными*: серебро, золото, платина и аналоги последней — осмий, иридий, рутений, палладий, родий.

По близости химических свойств выделяют *щелочные* (металлы группы IA), *щелочноземельные* (металлы группы IIA, начиная с кальция), а также *редкоземельные* (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды) металлы.

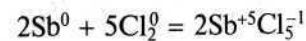
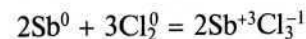
**Химические свойства металлов.** Точно охарактеризовать химические свойства металлов в целом можно следующим образом: все металлы проявляют только восстановительные свойства.

**Взаимодействие металлов с неметаллами.** Все металлы являются прекрасными восстановителями, т. е. они легко отдают свои электроны неметаллам. Последние, разумеется, проявляют при этом окислительные свойства. В результате образуются бинарные соединения.

Металлы взаимодействуют с галогенами с образованием солей:

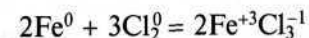
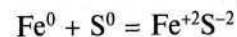


В колбе, наполненной хлором, красиво вспыхивают и сгорают кристаллики измельченной сурьмы, образуя при этом смесь двух хлоридов:



Алюминий с иодом и серой взаимодействует в присутствии катализатора, в роли которого выступает вода.

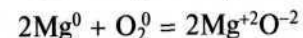
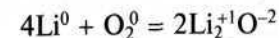
Характеризуя это свойство металлов, следует подчеркнуть, что в случае переменной степени окисления металла состав продукта его взаимодействия с неметаллом определяется окислительными свойствами последнего. Например, при взаимодействии железа с серой образуется сульфид железа(II), а с хлором — хлорид железа(III) (цв. вклейка, рис. 31):



**Взаимодействие металлов с кислородом.** Кислород — активнейший неметалл, он играет такую важную роль в химии, что великий Д. И. Менделеев предусмотрел для высших оксидов специальную графу в своей таблице.

При взаимодействии с кислородом металлы образуют различные по составу продукты: нормальные и смешанные оксиды, а также пероксиды. Полученные в результате таких реакций оксиды проявляют основные или амфотерные свойства.

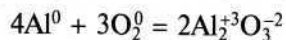
Например, при горении лития и магния образуются основные оксиды:



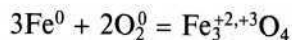
Последняя реакция сопровождается выделением такого яркого света, что использовалась первыми фотоаппаратами в качестве вспышки при съемке. Давным-давно кануло в прошлое такое применение

ние реакции горения магния, а у репортеров и писателей остался шаблон: «место происхождения было освещено вспышками магния» (современные фотографы используют электровспышку).

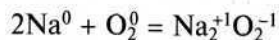
Алюминий сгорает ярким ослепительным пламенем, а потому в порошке используется в качестве компонента зажигательных ракет, фейерверков, салатов, бенгальских огней и других пиротехнических средств:



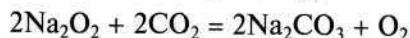
Железо сгорает в кислороде с образованием смешанного оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2} \cdot \text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$ ) — железной окалины:



А вот натрий при взаимодействии с кислородом образует не оксид, а пероксид:



Это удивительное вещество — пероксид натрия — обязательный химикат на борту подводной лодки или космического корабля, так как обладает уникальным свойством восстанавливать воздух, делать его способным поддерживать дыхание:



Нормальный оксид натрия может быть получен из пероксида при его прокаливании с натрием:



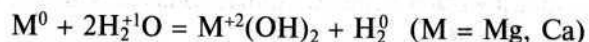
*Взаимодействие металлов с водой.* При обычных условиях щелочные и щелочноземельные металлы энергично взаимодействуют с водой, образуя при этом щелочь и водород, т.е. в полном соответствии с названием подгрупп.

Скорость химической реакции щелочных металлов с водой зависит от природы металла, и если водород, выделяющийся в результате реакции с литием, можно собрать, накрывая кусочек металла пробиркой, то подобное ни с натрием, ни с калием проделать нельзя, так как водород выделяется очень активно и может загореться. В этом случае возможен взрыв и выброс щелочи:



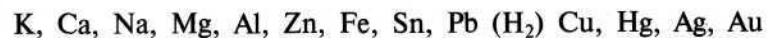
Аналогичным образом можно собирать водород и в реакциях магния и кальция с водой.

Следует отметить, что реакция магния с водой протекает еле заметно, и в воду необходимо поместить очень мелкую стружку металла:



*Взаимодействие металлов с растворами кислот.* Металлы взаимодействуют с растворами кислот, как вы знаете, при соблюдении ряда условий:

- металл должен находиться левее водорода в ряду напряжений:



- в результате реакции должна образоваться растворимая соль, так как в противном случае она покроет металл осадком и доступ кислоты к металлу прекратится;

- для этих реакций не рекомендуется использовать щелочные металлы; (*Почему?*)

- по-особому взаимодействуют с металлами концентрированная серная кислота и азотная кислота любой концентрации.

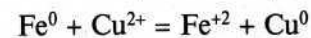
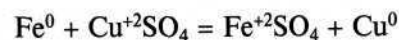
*Взаимодействие металлов с растворами солей.* Металлы взаимодействуют с растворами кислот, как вы знаете, при соблюдении ряда условий. Повторим эти условия:

- металл должен находиться в ряду напряжений левее металла, образующего соль;

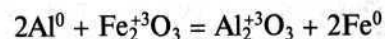
- в результате реакции должна образоваться растворимая соль, так как в противном случае она покроет металл осадком и доступ реагента к металлу прекратится;

- для этих реакций не рекомендуется использовать щелочные металлы. (*Почему?*)

Например:



*Металлотермия.* Некоторые активные металлы — литий, магний, кальций, алюминий — способны вытеснять другие металлы из их оксидов при поджигании смеси. Это свойство используют для получения более ценных металлов, а также для изготовления термитных смесей:



❓ 1. Почему положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не всегда соответствует их положению в Периодической системе Д. И. Менделеева?

2. Какой объем воздуха (н.у.) потребуется для сжигания 36 г магния, содержащего 25 % оксида этого металла? (Напоминаем, что объемная доля кислорода в воздухе составляет 0,21.)

3. Какой объем водорода (н.у.) может быть получен при растворении в воде 120 мг кальция, если выход газа составляет 80 % от теоретически возможного?

4. Можно ли получить водород взаимодействием свинца с раствором серной кислоты? Почему?

5. Определите коэффициенты в следующем уравнении реакции, используя метод электронного баланса:



Какой ион проявляет в этой реакции окислительные свойства?

### 8.3. Коррозия металлов

❗ **Коррозией** (лат. *corrodere* — разъедать) называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под влиянием окружающей среды.

У поэта В. Шефнера есть очень образные строчки:

Коррозия — рыжая крыса,  
Грызет металлический лом.

Ежегодно из-за коррозии теряют около четверти от всего произведенного в мире железа. Однако не только потеря металлов, но и порча изготовленных из них изделий обходится очень дорого. Затраты на ремонт или на замену деталей судов, автомобилей, аппаратуры химических производств, приборов и коммуникаций во много раз превышают стоимость металла, из которого они изготовлены.

Коррозия вызывает серьезные экологические последствия. Утечка газа, нефти и других опасных химических продуктов из разрушенных коррозией трубопроводов приводит к загрязнению окружающей среды, что отрицательно воздействует на здоровье и жизнь людей (цв. вклейка, рис. 32). Понятно, почему на защиту металлов и сплавов от коррозии тратятся большие средства.

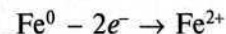
Коррозию металлов и сплавов (их окисление) вызывают такие компоненты окружающей среды, как вода, кислород, оксиды углерода и серы, появившиеся в воздухе, водные растворы солей (морская вода, грунтовые воды). Эти компоненты непосредственно окисляют металл — происходит *химическая коррозия*.

Чаще всего коррозии подвергаются изделия из железа. Особенно сильно корродирует металл во влажном воздухе и воде. Упрощенно этот процесс можно выразить следующим образом:

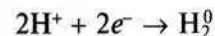


Однако химически чистое железо почти не корродирует. Вместе с тем техническое железо, которое содержит различные примеси, например чугуны и стали, ржавеет. Следовательно, одной из причин возникновения коррозии является наличие примесей в металле, его неоднородность.

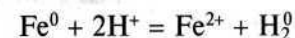
Химическую сущность коррозионного процесса для этого случая покажем на следующем примере. Если два разных металла, находящихся в контакте, опустить в водный раствор электролита (в реальных условиях это, например, грунтовые воды, сконденсированная влага из атмосферы), то металл более активный, расположенный в электрохимическом ряду напряжений левее, будет разрушаться, предохраняя тем самым менее активный металл от коррозии. Например, при контакте железа с медью в водной среде железо как более активный металл будет постепенно растворяться, переходя в воду в виде ионов железа:



При этом электроны, высвободившиеся из атомов железа, перейдут к меди и на ее поверхности соединятся с ионами водорода, выделившимися из компонентов водной среды, например из серной кислоты (вам, очевидно, известно такое выражение, как «кислотные дожди»):



Суммарно этот электрохимический процесс можно представить так:



Эксперимент по изучению влияния условий окружающей среды на коррозию металлов представлен на рис. 33 (цв. вклейка).

Для борьбы с коррозией существует много способов. Назовем некоторые из них.

1. *Нанесение защитных покрытий* на предохраняемые от коррозии поверхности. Для этого часто используют масляные краски, эмали, лаки. Эти неметаллические покрытия дешевые, но обычно недолговечные. Раз в два года, а иногда и чаще их требуется обновлять. Так, например, красят Эйфелеву башню в Париже (рис. 8.2).

Предохраняемый металл можно покрыть слоем другого металла: золота, серебра, хрома, никеля, олова, цинка и др. (рис. 8.3). Один из самых старых способов — это *лужение*, или покрытие железного листа слоем олова. Такое железо называют *белой жостью*.



Рис. 8.2. Эйфелева башня



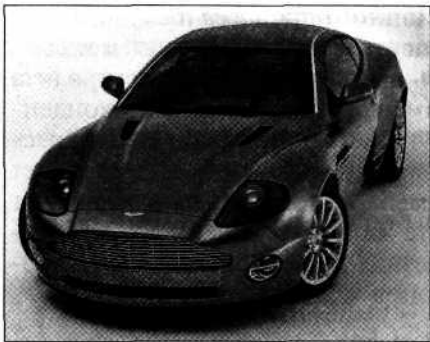


Рис. 8.3. Для защиты металлических деталей современного автомобиля от коррозии их хромируют

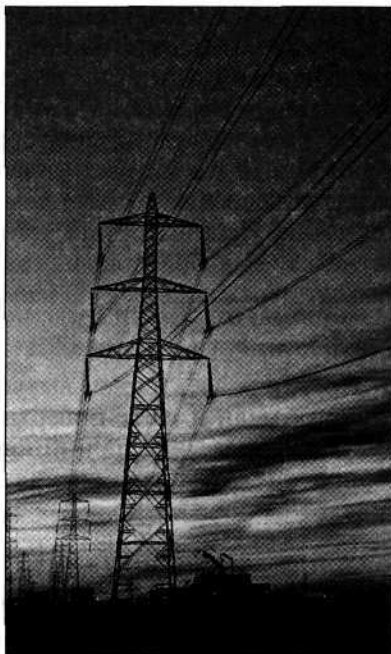


Рис. 8.4. Для защиты мачт линий электропередачи от коррозии используют протекторный метод

2. *Использование нержавеющей стали*, содержащих специальные добавки. Например, «нержавейка», из которой изготавливают столовые приборы, хирургические инструменты, содержит до 12 % хрома и до 10 % никеля.

Легкие нержавеющие сплавы включают алюминий или титан. Всякий, кто был во Всероссийском выставочном центре, видел перед входом обелиск «Покорителям космоса», облицованный пластинками из титанового сплава. На его матовой блестящей поверхности нет ни одного пятнышка ржавчины.

3. Введение в рабочую среду, где находятся металлические детали, веществ, которые в десятки и сотни раз уменьшают агрессивность среды. Такие вещества называются *ингибиторами коррозии*.

Ингибиторы коррозии вводят в замкнутые системы охлаждения, в нефтепродукты и даже впрыскивают в газопроводы для снижения коррозии труб изнутри. Для предотвращения коррозии железа в серной кислоте к ней в качестве ингибитора добавляют азотную кислоту.

4. Создание контакта с более активным металлом — *протектором*. Например, для защиты стальных корпусов морских судов обычно используют цинк. Да и на суше металлическую конструкцию (трубу, линию электропередачи и т.д.) соединяют с листом или куском более активного металла (рис. 8.4). С этой же целью к деталям конструкции мостов приваривают куски цинка.

1. Охарактеризуйте процесс коррозии металлов. Какие виды коррозии различают?
2. Напишите уравнения всех возможных реакций, в результате которых литий корродирует на воздухе.
3. Что такое гальваностегия? Как ее используют для защиты металлов от коррозии?
4. Назовите другие способы защиты металлов от коррозии.
5. В состав нержавеющей стали входит 12 % никеля, 8 % хрома, остальное — железо. Сколько килограммов каждого из металлов необходимо для получения 2 т нержавеющей?
6. Какое количество вещества каждого компонента входит в состав 1 кг нержавеющей (содержание компонентов сплава дано в предыдущей задаче)?

#### 8.4. Способы получения металлов

Некоторые металлы встречаются в природе в свободном виде. Это так называемые самородные металлы. К ним относятся металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода: золото и платина (только в самородном виде), медь, ртуть и серебро (встречаются в самородном виде, но гораздо чаще в виде соединений).

Самородные металлы обычно содержатся в небольших количествах в виде зерен или вкраплений в горные породы. Изредка встречаются и довольно крупные куски металлов — самородки. Так, самый крупный из найденных самородков меди весил 420 т, серебра — 13,5 т, золота — 112 кг.

Значительная химическая активность металлов приводит к тому, что в земной коре они встречаются главным образом в виде соединений — минералов: оксидов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, карбонатов и т.д. Минералы входят в состав горных пород и руд.

! Минералы и горные породы, содержащие металлы и их соединения, выделение из которых чистых металлов технически возможно и экономически целесообразно, называют **рудами**.

Обычно перед получением металлов из руды ее предварительно *обогащают* — отделяют пустую породу, примеси и т.д. В результате образуется *концентрат*, служащий сырьем для металлургического производства (рис. 8.5).

! **Металлургия** — это наука о методах и процессах производства металлов из руд и других металлосодержащих продуктов, о получении сплавов и обработке металлов.



Рис. 8.5. Выход меди из 1 т руды в металлургическом производстве

Такое же название имеет и важнейшая отрасль тяжелой промышленности, занимающаяся получением металлов и сплавов.

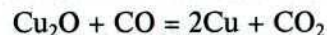
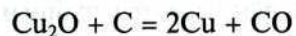
Металлы получают методами пиро-, гидро- и электрометаллургии. Все эти способы основаны на восстановлении металлов из их соединений:



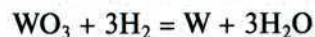
\* **Пирометаллургия** — восстановление металлов из руд при высокой температуре с помощью восстановителей. В качестве последних выступают уголь (кокс), оксид углерода(II), водород, активные металлы.

Наиболее пригодны для получения металлов этим способом их оксиды, поэтому сульфидные руды или карбонатные соединения предварительно обжигают в специальных печах, получая таким образом оксиды, которые далее восстанавливают.

Например, с помощью кокса и оксида углерода(II) в цветной металлургии получают медь из красной медной руды — куприта:

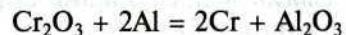


Для получения вольфрама в качестве восстановителя используют водород (**водородотермия**):



\* Восстановление металлов из их оксидов с помощью более активных металлов называют **металлотермией**. В качестве таких металлов-восстановителей используют алюминий (**алюминотермия**), магний, кальций, литий.

Так, с помощью алюминотермии получают хром:



В черной металлургии методом пирометаллургии получают чугун, из которого затем производят сталь.

Чугун производят в доменных печах (цв. вклейка, рис. 34), в которые загружают железную руду, кокс и флюсы (преимуще-

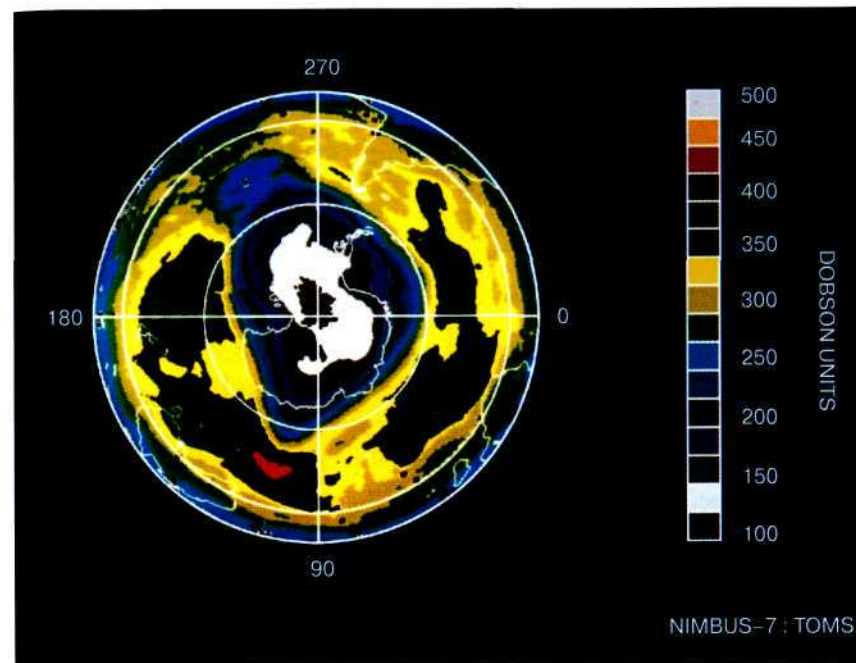


Рис. 1. Озоновый слой Земли на фото со спутника. Белая область — наиболее тонкий слой озона

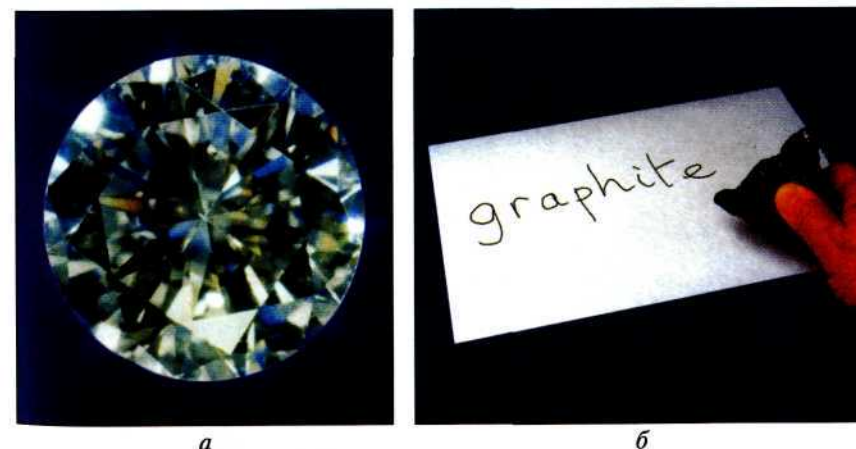


Рис. 2. Алмаз (а) и графит (б) — две аллотропные модификации углерода

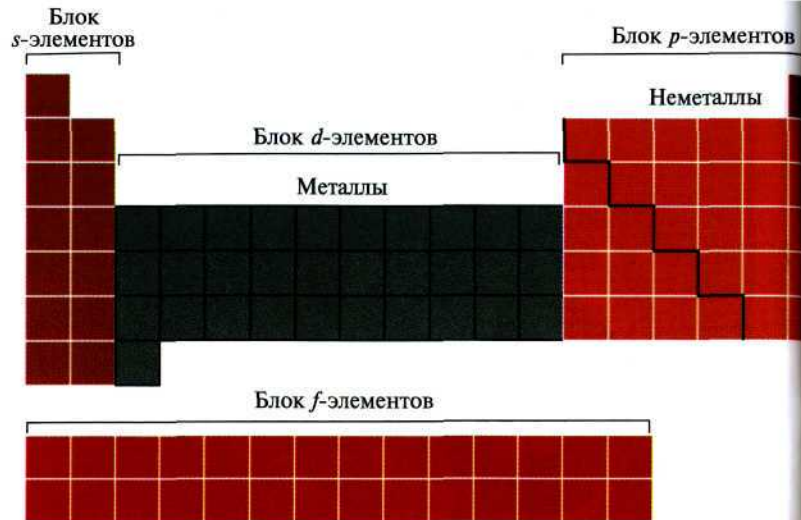


Рис. 3. Деление Периодической системы (длиннопериодной таблицы) на блоки элементов

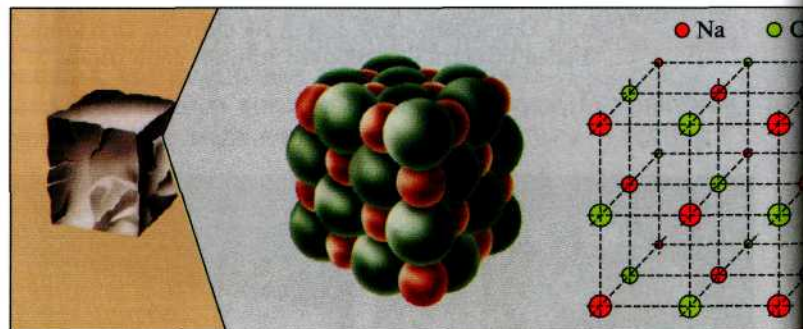


Рис. 4. Ионная кристаллическая решетка хлорида натрия

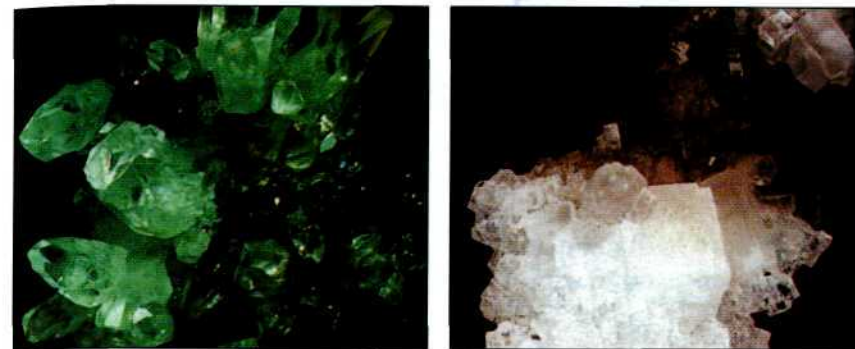


Рис. 5. Ионные соединения в природе:  
*a* — кристаллы кальцита  $\text{CaCO}_3$ ; *b* — кристаллы каменной соли  $\text{NaCl}$

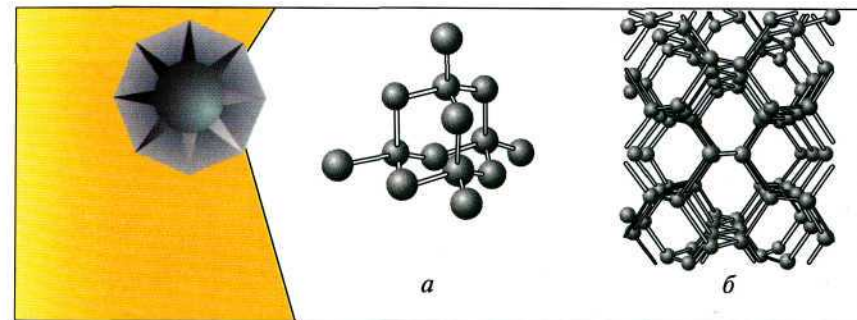


Рис. 6. Атомная кристаллическая решетка алмаза:  
*a* — фрагмент из элементарных тетраэдров; *b* — бесконечный кристалл

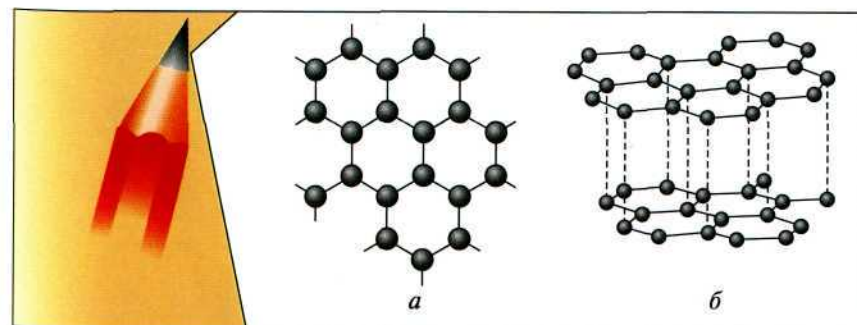
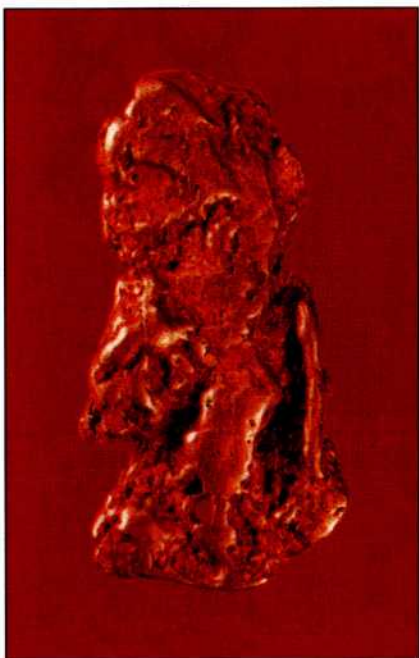


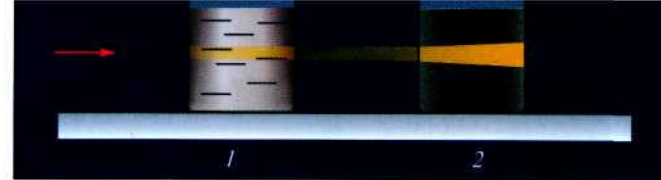
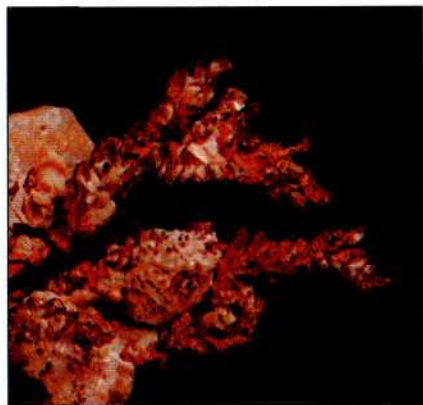
Рис. 7. Атомная кристаллическая решетка графита:  
*a* — один слой; *b* — слои, связанные между собой



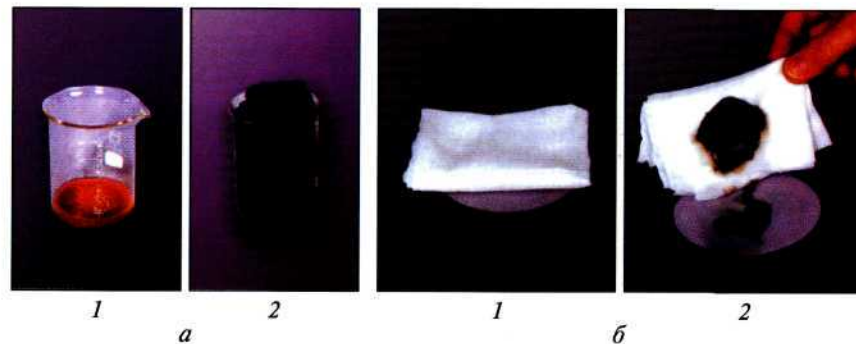
**Рис. 8.** Посмертные золотые маски, возраст которых насчитывает не одно тысячелетие



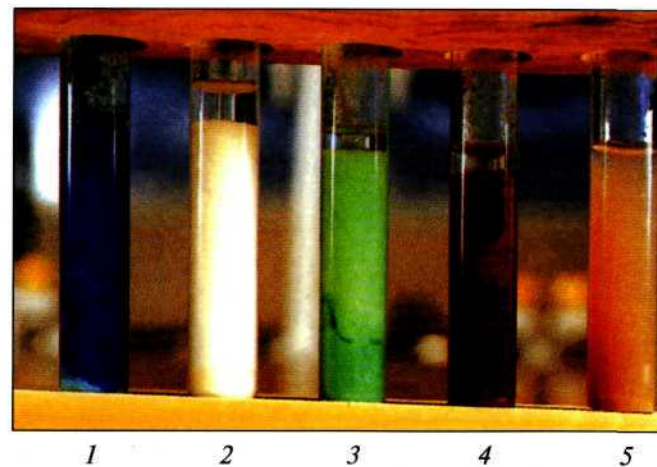
**Рис. 9.** Причудливые самородки, созданные природой



**Рис. 10.** Эффект Тиндаля. Пропускание луча света через растворы: 1 — истинный раствор; 2 — коллоидный раствор



**Рис. 11.** Обугливание концентрированной серной кислотой органических веществ: а — сахар; б — бумага (1 — исходное состояние; 2 — через 10 мин после действия кислоты)



**Рис. 12.** Свежеполученные гидроксиды меди(II) (1), магния(II) (2), никеля(II) (3), железа(III) (4), кобальта(II) (5)

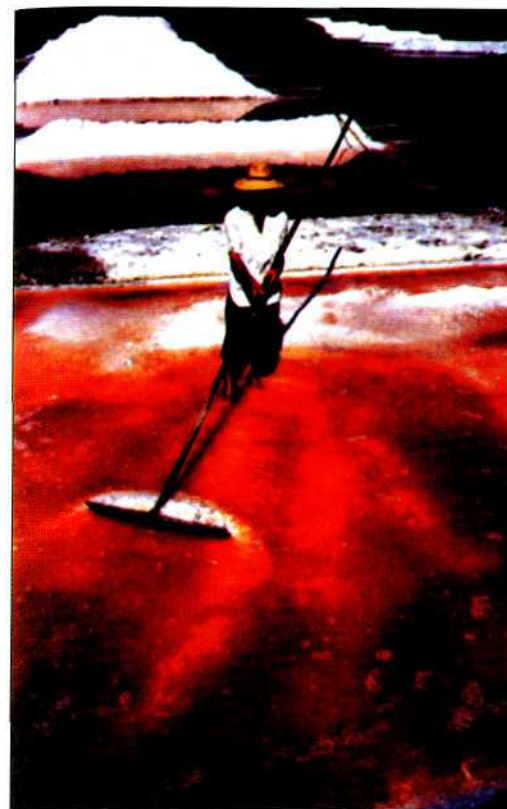


**Рис. 13.** Взаимодействие меди с раствором нитрата серебра

**Рис. 14.** Кристалл галита

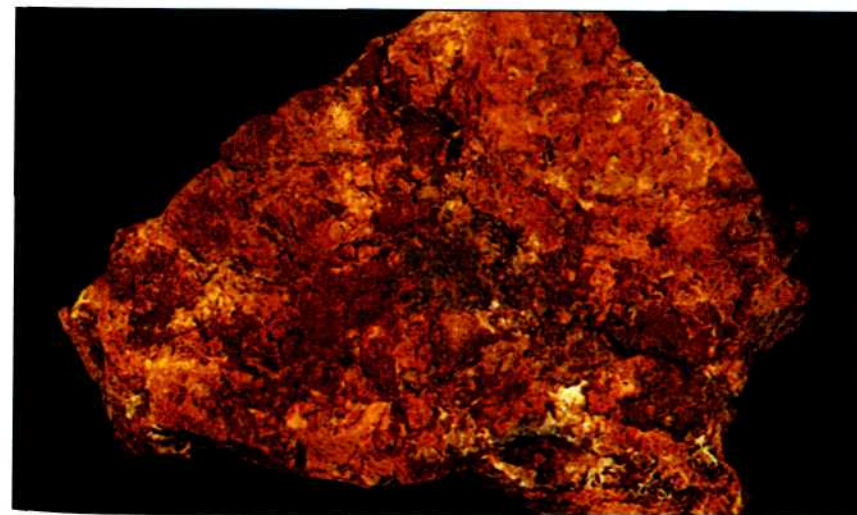


**Рис. 15.** Кристаллы галита в горной породе



**Рис. 16.** Добыча соли из соляных озер

**Рис. 17.** Аллюминотермия



**Рис. 18.** Минерал боксит

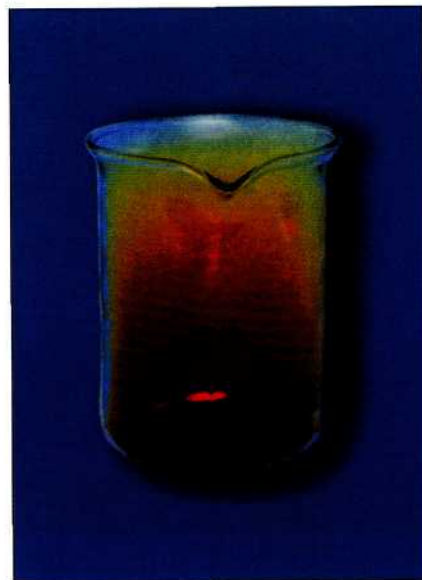


*a*

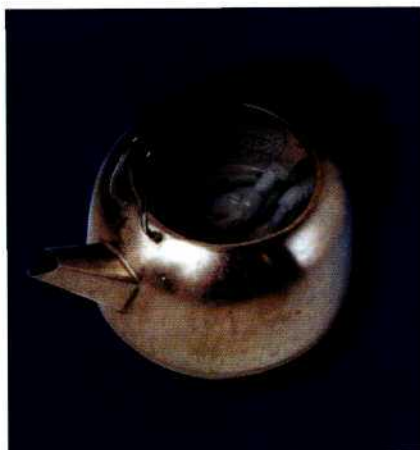


*b*

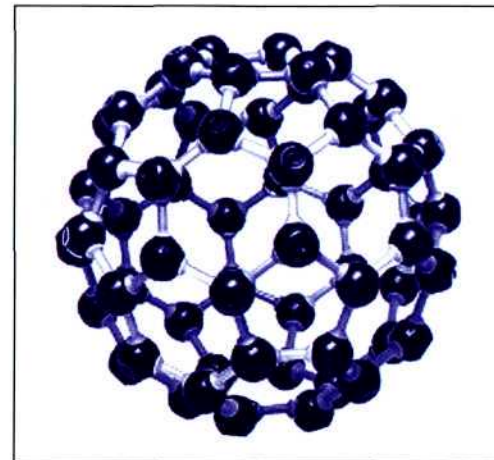
**Рис. 19.** Скорость химической реакции зависит от природы веществ: калий (*a*) взаимодействует с водой более энергично, чем литий (*b*)



**Рис. 21.** Бром — легкоиспаряющаяся красно-бурая жидкость



**Рис. 20.** Накипь на термоэлементе чайника



**Рис. 22.** Кристаллическая решетка фуллерена напоминает футбольный мяч



**Рис. 23.** Алмазы украшают императорские короны



Рис. 24. Сера — ценное химическое сырье.



Рис. 25. При горении серы образуется диоксид  $\text{SO}_2$ , который изменяет окраску влажной лакмусовой бумажки

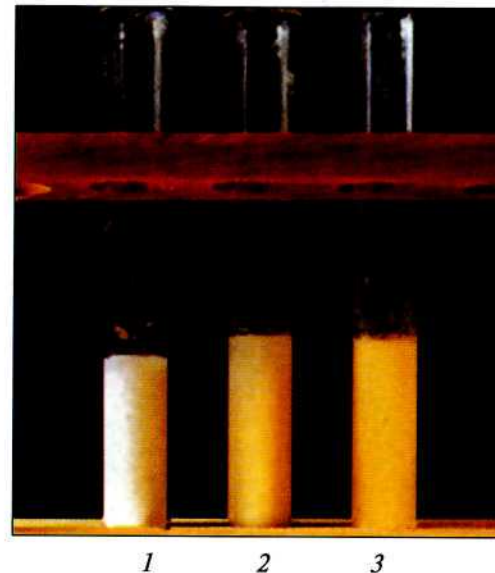


Рис. 26. Качественная реакция на хлорид-ионы (1), бромид-ионы (2) и иодид-ионы (3)

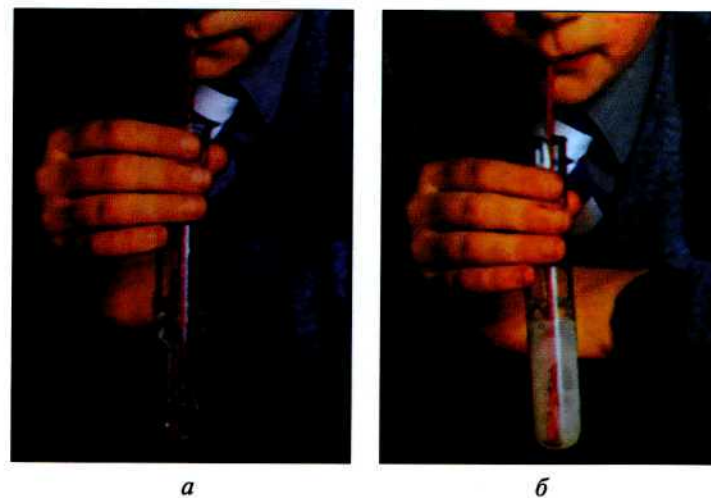
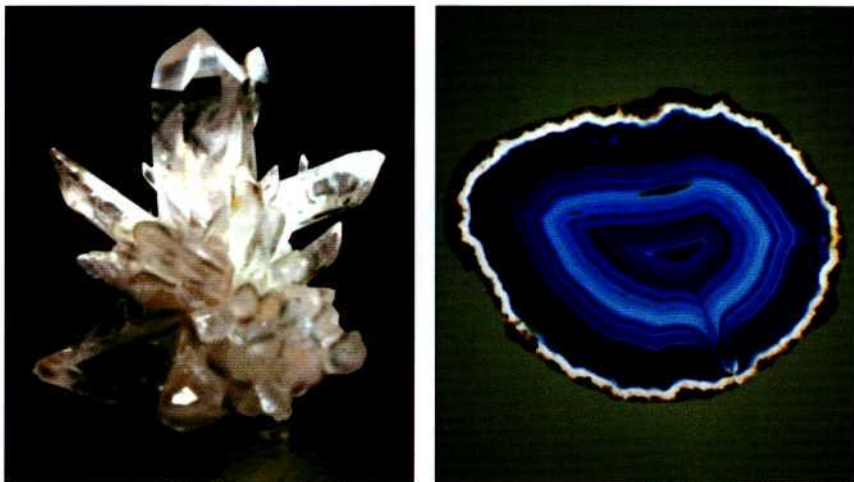


Рис. 27. Качественная реакция на углекислый газ: *a* — до пропускания  $\text{CO}_2$ ; *б* — после пропускания  $\text{CO}_2$



*a*

*б*

**Рис. 28.** Кристаллы кварца (*a*) и поперечный разрез агата (*б*)



**Рис. 29.** Бертолетова соль — обязательный компонент пиротехнических средств (фейерверков, петард, бенгальских огней)



**Рис. 30.** Образцы лития (*1*), натрия (*2*) и калия (*3*)

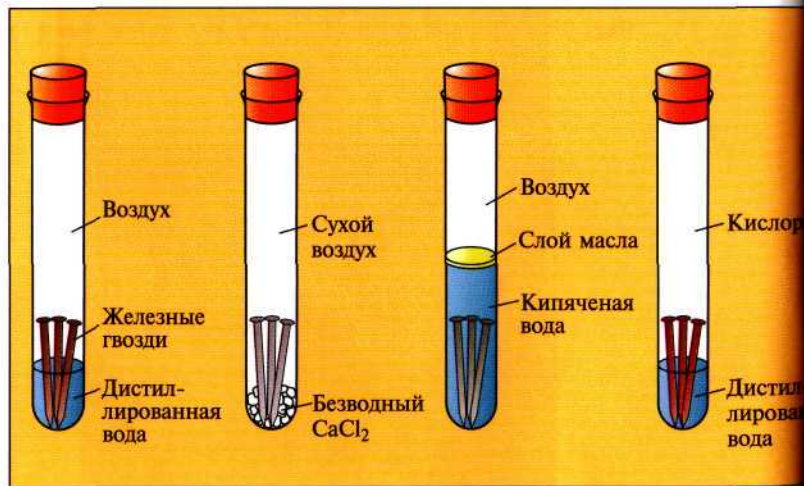


**Рис. 31.** Взаимодействие железа с хлором

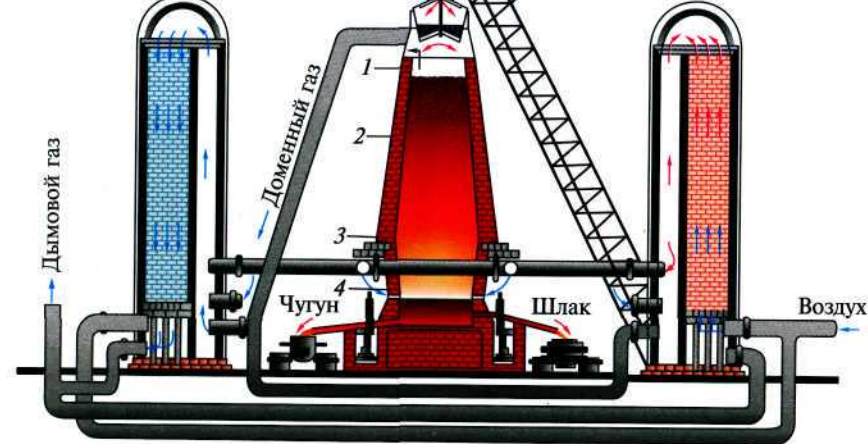




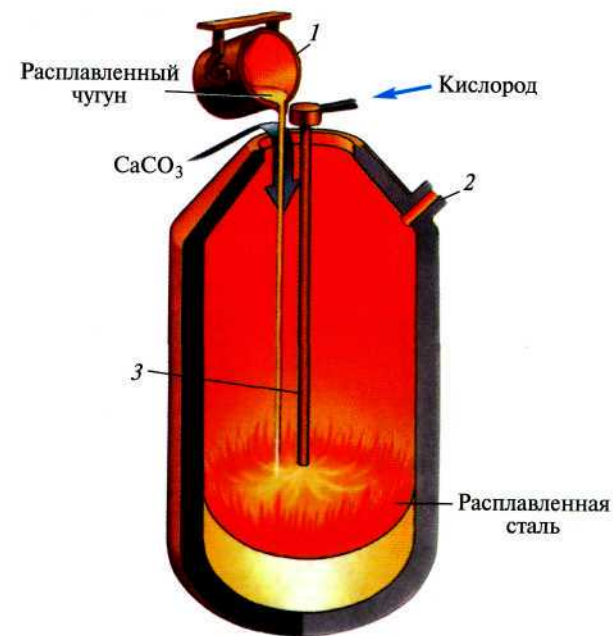
**Рис. 32.** Коррозия металла — большая опасность для трубопроводов



**Рис. 33.** Коррозия железных гвоздей в различных условиях



**Рис. 34.** Доменная печь:  
1 — колошник; 2 — шахта; 3 — распар; 4 — горн



**Рис. 35.** Кислородный конвертер для выплавки стали:  
1 — загрузочный ковш; 2 — выпускное отверстие;  
3 — огнеупорная трубка



Рис. 36. Заполнение кислородного конвертера расплавленным чугуном

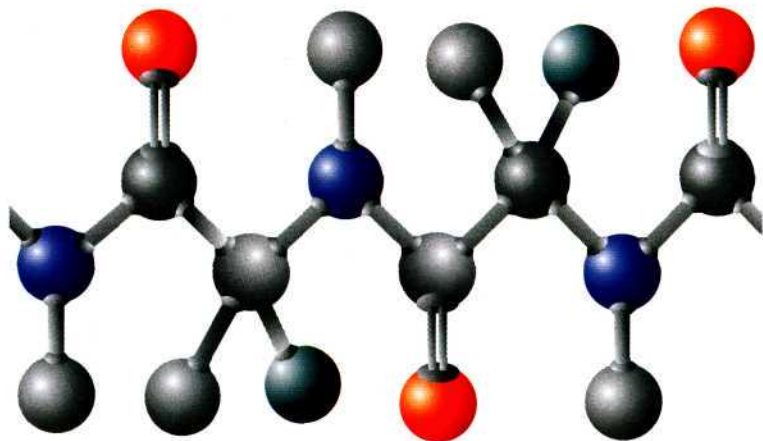


Рис. 37. Модель фрагмента полипептидной цепи

ственно известняк). Последний образует с пустой породой (диоксидом кремния и алюмосиликатами) шлак. Восстановителем в доменном процессе служит оксид углерода(II). Схематично процесс можно описать уравнением

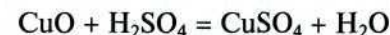


Чугун представляет собой сплав железа с углеродом, в котором массовая доля последнего составляет от 2 до 4 %. Если из чугуна удалить часть углерода, понизив его содержание до 0,2—1,9 %, полученный сплав будет называться *сталью*. Излишек углерода из чугуна «выжигают» с помощью кислорода в аппаратах, называемых *конверторами* (цв. вклейка, рис. 35, 36).

\* **Гидрометаллургия** — это способ получения металлов из растворов их солей. Получение металлов проводят в два этапа.

1. Природные соединения «растворяют» в подходящем реагенте с целью получения раствора соли этого металла.

2. Из полученного раствора металл вытесняют более активным металлом или восстанавливают электролизом. Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди(II), ее обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Затем медь извлекают из раствора сульфата меди(II) либо электролизом, либо вытесняют ее железом:



Таким образом в цветной металлургии получают серебро, цинк, молибден, золото, уран и др.

\* **Электрометаллургия** — это способ получения металлов с помощью электрического тока (электролиза) (см. подразд. 5.2)

Напомним, что с помощью этого метода получают в основном легкие металлы: алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы из расплавов их оксидов, гидроксидов или хлоридов.

Электролитическим способом из расплавов соединений получают 70 % магния, большое количество калия, лития, кальция, бария, стронция, бериллия, марганца, а также тугоплавкие металлы: титан, вольфрам, молибден, ванадий, цирконий, тантал, ниобий. Эти металлы широко используют в авиации, космонавтике, атомной промышленности, электротехнике, медицине, приборостроении.

Из расплавов соединений получают лантаноиды (их применяют как присадки к сталям и чугунам, они входят в состав лаков, красок, люминофоров, катализаторов) и актиноиды, многие из которых являются топливом в ядерных реакторах.

? 1. В работе «12 книг о металлах» немецкого ученого специалиста в области металлургии Г.Агриколы (XVI в.) сказано: «Подвергая руду нагреванию, обжигу и прокаливанию, удаляют этим часть веществ, примешанных к металлу...» — и далее: «...плавка необходима, так как посредством ее горные породы и затвердевшие соки (рассолы) отделяются от металлов, которые приобретают свойственный им цвет, очищаются и становятся во многих отношениях полезны человеку». О каких видах металлургии писал Г.Агрикола? Проиллюстрируйте его высказывание уравнениями химических реакций.

2. Почему щелочные и щелочноземельные металлы нельзя получить гидрометаллургическим методом?

3. Предложите технологическую цепочку получения свинца из минерала галенита PbS. Напишите уравнения реакций.

4. Как из пирита FeS<sub>2</sub> получить железо и серную кислоту? Напишите уравнения реакций.

5. Сколько килограммов меди получают из 120 т обогащенной горной породы, содержащей 20 % медного блеска Cu<sub>2</sub>S, если выход меди составляет 90 % от теоретически возможного?

6. Составьте уравнения реакций получения: а) меди из оксида меди(II) с помощью углерода и оксида углерода(II); б) кадмия из оксида кадмия(II) и марганца из оксида марганца(IV) с помощью водорода. Рассмотрите процессы окисления—восстановления.

## 8.5. Оксиды металлов

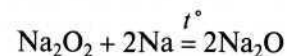
Для металлов характерны солеобразующие оксиды: основные и амфотерные. Основными являются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, амфотерными — оксиды бериллия, алюминия, германия и некоторых других металлов главных подгрупп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Из *d*-элементов амфотерный оксид образует только цинк. Характер оксидов других *d*-элементов зависит от степени окисления металла. Вы уже знаете, что хром в соединениях проявляет три степени окисления: +2, +3, +6 и образует соответствующие оксиды: CrO — основной оксид, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — амфотерный оксид, CrO<sub>3</sub> — кислотный.

Обратите внимание на то, что *d*-металлы в своей высшей степени окисления образуют оксиды, сходные с элементами А-групп: например, CrO<sub>3</sub> и SO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

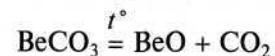
**Оксиды щелочных металлов.** Это твердые белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Причем процесс растворения сопровождается химическим взаимодействием, в результате которого образуются щелочи.

Это типичные основные оксиды: кроме реакции с водой, они вступают в реакции с кислотными оксидами и кислотами, образуя в зависимости от основности кислоты различные соли.

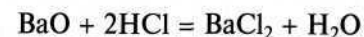
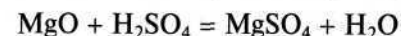
Все оксиды щелочных металлов, кроме оксида лития, получают косвенным путем, например:



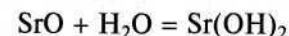
**Оксиды элементов группы IIIA.** Все оксиды элементов группы IIIA проявляют ярко выраженные основные свойства кроме амфотерного оксида бериллия. Это белые кристаллические, тугоплавкие вещества. Их получают, главным образом, термическим разложением карбонатов металлов:



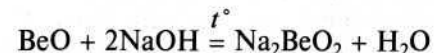
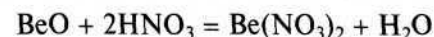
Оксиды щелочных металлов и магния взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей:



При комнатной температуре с водой реагируют только оксиды щелочноземельных металлов, образуя соответствующие щелочи, например:



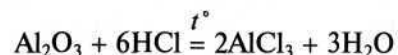
Амфотерность оксида бериллия выражается в его способности реагировать как с кислотами, так и со щелочами при сплавлении или в растворе:



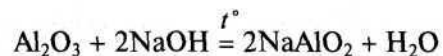
Оксид магния используют при производстве огнеупорных строительных материалов, оксид бериллия — в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах, оксид кальция (негашеная известь) — в качестве флюса при получении чугуна и в производстве строительных материалов.

**Оксид алюминия.** Это белое кристаллическое вещество с очень высокой температурой плавления (2050 °С). Однако помимо кристаллических модификаций оксида алюминия существует и аморфная форма, называемая *алюмогелем*. Кристаллические формы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают переработкой природных соединений, содержащих оксид алюминия, а алюмогель — разложением гидроксида алюминия.

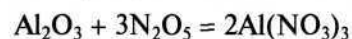
Вам хорошо известно, что оксид алюминия — типичный представитель амфотерных оксидов. Но, оказывается, не все так просто. Кристаллические формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  химически пассивны: не растворяются не только в воде, но и в разбавленных кислотах и щелочах. Для того чтобы «пробудить» в оксиде алюминия его амфотерные свойства, необходимо использовать горячие концентрированные кислоты:



При сплавлении оксида алюминия со щелочами образуется безводный метаалюминат натрия:



Амфотерность оксида алюминия проявляется также в том, что он способен реагировать с кислотными и основными оксидами с образованием соответствующих солей:

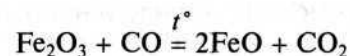


Почти 100 млн т оксида алюминия в год использует мировая металлургия для производства алюминия. Безводный кристаллический оксид алюминия подобно силикагелю обладает большой площадью поверхности за счет пористой структуры и широко используется в хроматографии для очистки и разделения веществ. Искусственные корунды — прекрасные шлифовальные материалы.

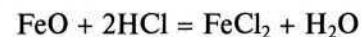
На циферблате или задней крышке многих механических часов указано число камней, использованных при их сборке. Что это за камни? Это искусственные рубины, которые в часовом механизме служат опорой осей шестеренок. У рубиновых камешков очень мал коэффициент трения (не создается сопротивления вращению); они обладают уникальной стойкостью к истиранию. В механизме часов их хорошо видно невооруженным глазом: они, как и природные рубины, имеют красную окраску.

**Оксиды железа.** Известно три оксида железа:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и смешанный оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

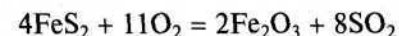
*Оксид железа(II)* — черный порошок. Ввиду нестабильности соединений железа в степени окисления +2, получить  $\text{FeO}$  не удастся ни окислением железа, ни разложением соответствующего ему гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Получают оксид железа(II) восстановлением оксида железа(III) оксидом углерода(II):



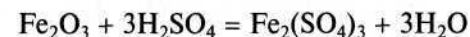
Этот процесс представляет собой начальную стадию получения чугуна. Оксид железа(II) проявляет основные свойства, не взаимодействует с водой, но легко реагирует с кислотами:



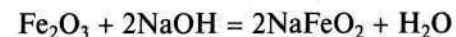
*Оксид железа(III)* — порошок красно-бурого цвета. В промышленности его получают обжигом пирита:



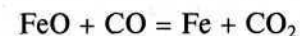
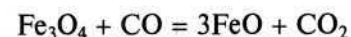
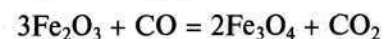
Проявляет слабоамфотерные свойства. Он хорошо растворяется в кислотах с образованием солей  $\text{Fe}^{3+}$ :



Вместе с тем при сплавлении со щелочами оксид железа(III) образует соли — *ферриты*:



При нагревании оксид железа(III) восстанавливается водородом или оксидом углерода(II). Последняя реакция лежит в основе промышленного получения чугуна из железных руд:



*Оксид железа(II, III)* составляет основную массу природного минерала магнетита. При взаимодействии с кислотами образует смесь солей железа:

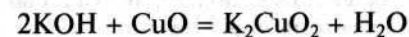


Оксиды железа используют в качестве сырья для доменного процесса, как пигмент красок (например, железный сурик) и эмалей, а также для получения ферритов.

**Оксиды меди.** Известны два оксида меди:  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ .

*Оксид меди(I)*  $\text{Cu}_2\text{O}$  — твердое вещество красного цвета. В природе встречается в виде минерала куприта. Оксид меди(I) в воде практически нерастворим. Он обладает преимущественно основными свойствами.

*Оксид меди(II)*  $\text{CuO}$  получается как при взаимодействии меди с кислородом, так и при разложении гидроксида меди(II). (*Напишите уравнения реакций.*) Обладает слабыми амфотерными свойствами, т.е. взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами. (*Напишите уравнения реакций.*) При сплавлении с последними образует купраты:

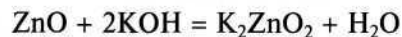
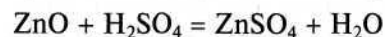


**Оксид серебра(I)**  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Серебро непосредственно с кислородом не взаимодействует, и его оксид получают косвенно, например по реакции:



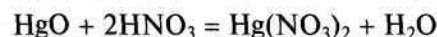
Это темно-коричневый порошок, обладающий сильными основными свойствами; плохо растворим в воде.

**Оксид цинка**  $\text{ZnO}$ . Это тугоплавкий ( $2000^\circ\text{C}$ ) порошок белого цвета; плохо растворяется в воде; является амфотерным оксидом:

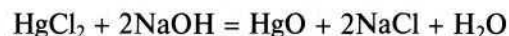


Оксид цинка используют как катализатор многих химических процессов; он входит в состав цинковых белил, парфюмерных, косметических и медицинских средств.

**Оксид ртути(II)**  $\text{HgO}$ . Твердое вещество желтого или красного цвета; легко разлагается при нагревании. Обладает только основными свойствами, а потому растворяется в кислотах:

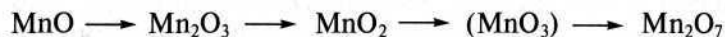


Получается при действии щелочей на соли ртути:



**Оксиды хрома.** Проявляют, как вы знаете, основной, амфотерный или кислотный характер в зависимости от степени окисления хрома.

**Оксиды марганца.** Марганец образует ряд оксидов, кислотно-основные свойства которых также зависят от степени окисления марганца:



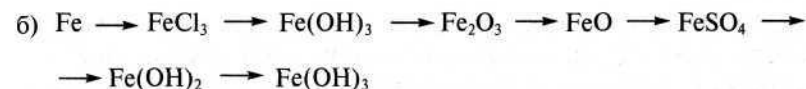
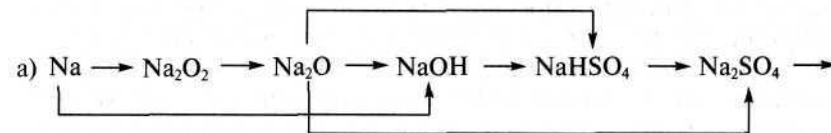
Основной                      Амфотерные                      Кислотные

Ослабление основных и усиление кислотных свойств  $\longrightarrow$

1. вспомните, какие соединения называют оксидами. На какие группы делят этот класс соединений?
2. Какие солеобразующие оксиды характерны для металлов? От чего зависит характер оксидов металла?
3. Составьте формулы и сравните характер оксидов следующих химических элементов: а) бериллия, магния и кальция; б) натрия, магния, алюминия. Сформулируйте закономерности Периодической системы Д. И. Менделеева, которые можно подтвердить данными примерами. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Среди перечня бинарных соединений кислорода:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  — укажите те, которые не относятся к оксидам. Почему? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, характеризующих свойства перечисленных оксидов.

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Напишите ионные уравнения и рассмотрите процессы окисления—восстановления.

6. Найдите массу продукта, полученного при горении 8 г железа в кислороде. Каков его состав? Найдите массовые доли железа и кислорода в полученном продукте.

## 8.6. Гидроксиды металлов

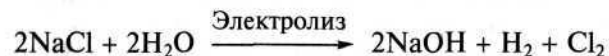
Металлы образуют гидроксиды, характер которых полностью соответствует оксидам металла в той же степени окисления: основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, магния) и амфотерные гидроксиды (гидроксиды бериллия, цинка, алюминия).

Если для металла характерны несколько степеней окисления (как правило, для  $d$ -элемента), то закономерность изменения характера образуемых им гидроксидов находится в полном соответствии с таковой у оксидов: гидроксид в низшей степени окисления является, как правило, основанием, в высшей — кислотой, а в промежуточной — амфотерным гидроксидом.

**Гидроксиды щелочных металлов.** Это белые кристаллические вещества ионного типа, хорошо растворимые в воде. Процесс растворения сопровождается выделением большого количества теплоты, а получившиеся растворы являются одними из самых сильных оснований. Основные свойства (соответственно и степень электролитической диссоциации) и растворимость увеличиваются от  $\text{LiOH}$  к  $\text{CsOH}$ .

В лаборатории они могут быть получены взаимодействием щелочного металла или его оксида с водой. (Напишите уравнения соответствующих реакций.)

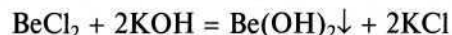
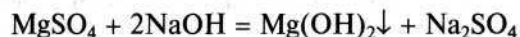
В промышленности щелочи получают электролизом растворов хлоридов соответствующих металлов:



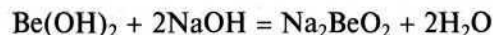
Гидроксиды щелочных металлов издавна называют *едкими щелочами*, так как они способны разъедать ткани, бумагу и кожу. Будучи щелочами они проявляют все характерные свойства этого класса соединений: взаимодействуют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными оксидами и гидроксидами, солями. (*Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.*)

Гидроксид натрия применяют для очистки нефти, масел, в производстве бумаги, искусственных волокон, синтетических моющих средств. Гидроксид калия используют для получения жидкого мыла и в качестве электролита в щелочных аккумуляторах.

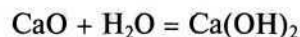
**Гидроксиды металлов группы IIA.** Поскольку оксиды бериллия и магния в холодной воде не растворимы, их гидроксиды получают добавлением щелочи к растворам солей:



В последнем случае следует избегать избытка щелочи, поскольку амфотерный гидроксид бериллия легко образует бериллат:

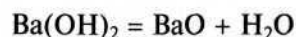


Гидроксиды щелочноземельных металлов получают взаимодействием оксидов с водой — *гашением*. Отсюда и произошло техническое название самого известного из таких гидроксидов — *гашеная известь*:

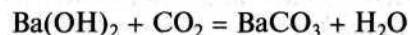
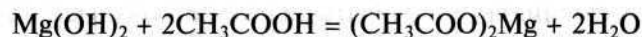


Следует отметить, что гашение извести — сильноэкзотермический процесс. Водные растворы гидроксида кальция (он мало растворим в воде) и гидроксида бария называют соответственно известковая и баритовая вода.

Для всех гидроксидов элементов группы IIA характерен обратный процесс — термическое разложение, например:



Другое общее свойство гидроксидов — взаимодействие с кислотами и кислотными оксидами:

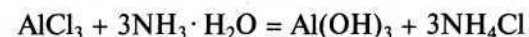


Наиболее широко применяют гидроксид кальция. Это один из важнейших вяжущих материалов в строительстве, компонент шихты в производстве стекла, умягчитель воды. Гидроксид магния наряду с гашеной известью используют для очистки сахарных растворов; он также входит в состав зубных паст.

**Гидроксид алюминия.** Представляет собой вещество белого цвета, не растворимое в воде. Его кристаллические формы входят в состав природных бокситов. Аморфный гидроксид алюминия получают обменной реакцией между растворимой солью алюминия и щелочью:



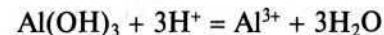
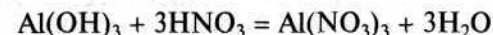
Вы хорошо знаете, что в этой реакции необходимо избегать избытка щелочи; следует добавлять раствор щелочи к раствору соли, а не наоборот, поскольку  $\text{Al(OH)}_3$  амфотерен. Но подобными мерами предосторожности можно пренебречь, если использовать в качестве осадителя водный раствор аммиака:



Гидроксид алюминия термически неустойчив. При незначительном нагревании он легко разлагается:



Подобно оксиду гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства. Как основание он легко растворяется в разбавленных и концентрированных кислотах, образуя соли:



Формулу гидроксида алюминия можно записать в кислотной форме:  $\text{H}_3\text{AlO}_3$ . (*Напишите уравнение реакции гидроксида алюминия со щелочью в молекулярной и ионной форме.*)

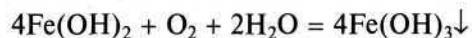
Гидроксид алюминия применяют для производства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (алюмогеля). За счет большой площади поверхности гидроксид алюминия обладает свойством поглощать различные вещества, поэтому его применяют для очистки воды и в медицине как обволакивающее и адсорбирующее вещество, например при язве желудка.

**Гидроксиды железа.** Известны два гидроксида:  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Fe(OH)}_3$ .

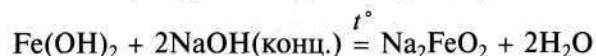
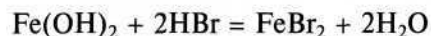
*Гидроксид железа(II)*  $\text{Fe(OH)}_2$  можно получить обменной реакцией между растворимой в воде солью железа(II) и щелочью:



Свежевыпавший осадок имеет серовато-зеленую окраску, но быстро темнеет вследствие окисления:



Проявляет слабые амфотерные свойства с преобладанием основных:



**Гидроксид железа(III)**  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  образуется при добавлении щелочи к растворам солей железа(III); имеет вид буро-коричневой желеобразной массы. (*Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.*)

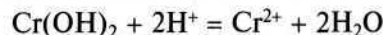
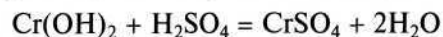
Гидроксид железа(III) проявляет амфотерные свойства. Он растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей. (*Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.*)

**Гидроксиды меди.** Медь образует два нерастворимых гидроксида:  $\text{CuOH}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , характер которых полностью соответствует оксидам  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . (*Напишите уравнения реакций получения этих гидроксидов в молекулярной и ионной форме.*)

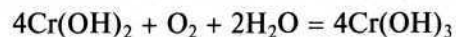
**Гидроксид цинка**  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Это соединение является амфотерным соединением, как и соответствующий ему оксид, а потому легко растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей. (*Напишите соответствующие уравнения в молекулярной и ионной форме.*)

**Гидроксиды хрома.** Хром образует ряд гидроксидов.

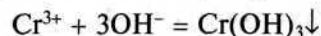
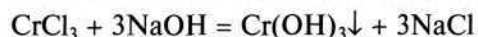
**Гидроксид хрома(II)**  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  — это вещество желтого цвета, плохо растворимое в воде; имеет ярко выраженный основной характер, а потому взаимодействует с кислотами:



Гидроксид хрома(II) легко окисляется в гидроксид хрома(III):



**Гидроксид хрома(III)**  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  образуется при действии щелочей на растворы солей хрома(III) в виде серо-зеленого осадка:



Щелочь надо брать в недостатке, так как полученный гидроксид легко взаимодействует со щелочами и кислотами, т. е. проявляет амфотерные свойства. (*Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.*)

**Гидроксиды хрома(VI)** — это две сильные кислоты:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  — хромовая кислота и  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — дихромовая кислота. Они образуются при взаимодействии соответствующего им кислотного оксида  $\text{CrO}_3$  с водой. Оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  — темно-красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде:

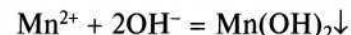
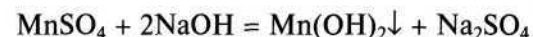


Образование той или иной кислоты зависит от кислотности среды: в кислом растворе большая часть кислоты существует в виде дихромат-иона, в щелочном — в виде хромат-иона:



**Гидроксиды марганца.** Марганец образует несколько гидроксидов, характер которых полностью соответствует оксидам в аналогичных степенях окисления.

**Гидроксид марганца(II)**  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  выделяется в виде белого осадка при действии раствора щелочи на растворы солей  $\text{Mn}^{2+}$ :



Подобно соответствующему оксиду гидроксид марганца(II) обладает основными свойствами. (*Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.*)

**Гидроксид марганца(VII)** — марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$  соответствует кислотному оксиду  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Этот оксид — тяжелое бурозеленое маслянистое вещество, очень гигроскопичное и неустойчивое при нагревании. Соответствующая ему марганцевая кислота — одна из самых сильных кислот. В чистом виде выделить ее не удается, однако получены водные растворы этой кислоты.

Среди солей марганцевой кислоты наиболее важен перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , хорошо известный вам под бытовым названием «марганцовка». Перманганат калия применяют в лабораторной практике, промышленности, медицине и быту.

? 1. Какие вещества называют гидроксидами? На какие классы делится этот тип веществ?

2. Какие гидроксиды соответствуют металлам? Какие металлы образуют только основания, только амфотерные гидроксиды, а какие — основания, амфотерные гидроксиды и кислоты. От чего зависит характер гидроксида металла?

3. Среди гидроксидов металлов:  $\text{KOH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  выберите амфотерные соединения и напишите уравнения реакций, характеризующих их свойства, в ионной и молекулярной форме.

## РАЗДЕЛ III

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Глава 9

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 9.1. Предмет органической химии

Органическая химия — самостоятельный раздел химической науки, изучающий органические вещества, их строение и закономерности реакций с участием органических соединений.

Какие вещества называют органическими?

Еще на рубеже IX—X вв. арабский алхимик Абу Бакр ар-Рази (865—925 гг.) впервые разделил все химические соединения по их происхождению на три царства: минеральные, растительные и животные. Эта уникальная классификация просуществовала почти тысячу лет.

В начале XIX в. ученым стало известно, что в состав любой — как растительной, так и животной — клетки обязательно входят белки, жиры, углеводы и другие вещества. В состав подобных соединений обязательно входят атомы углерода, что и позволило объединить их в одну большую группу — органические вещества.

! К органическим веществам относят соединения углерода с другими элементами, за исключением простейших (оксидов углерода, угольной кислоты и ее солей, карбидов).

Общность организации объектов живой природы и позволила объединить химию веществ растительного и животного происхождения в единую науку. По предложению шведского химика Й. Я. Берцелиуса с 1808 г. науку, изучающую органические вещества, стали называть органической химией.

Наряду с углеродом в состав органических веществ обязательно входят атомы водорода. Эти два элемента образуют множество классов органических соединений, которые так и называют — углеводороды. Все остальные классы органических веществ можно рассматривать как производные углеводородов. Это позволило немецкому химику К. Шорлеммеру дать классическое определение

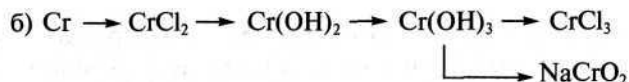
4. Напишите формулы оксидов и гидроксидов металлов: а)  $\text{Cu}^{+2}$ ; б)  $\text{Cr}^{+6}$ ; в)  $\text{Al}^{+3}$ ; г)  $\text{Cs}^{+1}$ ; д)  $\text{Mn}^{+7}$ . Напишите уравнения реакций, подтверждающих характер этих оксидов и гидроксидов, в молекулярной и ионной форме.

5. Перманганат калия взаимодействует с соляной кислотой по уравнению:



Сколько граммов исходной соли, содержащей 5% примесей, и 30%-й соляной кислоты потребуется для получения 33,6 л хлора (н.у.)?

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:





органической химии, которое не потеряло своего значение и ныне.

! **Органическая химия** — химия углеводородов и их производных, т.е. продуктов, образующихся при замене атомов водорода другими атомами или группами атомов.

Идея химического единства живых организмов на Земле так восхитила ученых, что они даже создали красивое, но ложное учение — *витализм*, согласно которому считалось, что для получения органических веществ из неорганических, т.е. для синтеза первых из вторых, необходима особая «жизненная сила» — *vis vitalis*. Ученые полагали, что жизненная сила обязательно присутствует только в живых организмах. Отсюда следовал и ложный вывод о том, что синтез органических веществ из неорганических вне живых организмов — в пробирках или промышленных установках — невозможен.

Однако дальнейшее развитие химии и накопление новых научных фактов доказало, что виталисты глубоко заблуждались.

В 1828 г. немецкий химик Ф. Вёлер синтезировал органическое вещество — мочевину из неорганического цианата аммония. Французский ученый М. Берглю в 1854 г. получил в пробирке жир, а в 1861 г. русский химик А. М. Бутлеров синтезировал сахар. Витализм потерпел крах.

Сейчас органическая химия представляет собой бурно развивающуюся отрасль химической науки и производства. На сегодняшний день насчитывается около 20 миллионов органических соединений, среди которых есть и такие вещества, которые ранее не были обнаружены в живой природе. Эти вещества — результат научной мысли химиков-органиков.



Фридрих Вёлер  
(1800—1882)



Марселен Пьер Эжен  
Берглю (1827—1907)

Почему же из более чем ста элементов Периодической системы Д. И. Менделеева природа положила в основу всего живого именно углерод?

Атомы углерода обладают уникальной способностью образовывать друг с другом длинные цепи и циклы. Именно это свойство, а также возможность образования двойных и тройных связей атомов углерода между собой и с другими атомами позволяет углероду образовывать огромное число соединений. Их точное число подсчитать невозможно. Ученые предполагают, что известных органических веществ более 20 миллионов, в то время как неорганических всего около 100 тысяч.

Все многообразие органических веществ можно условно разделить на три типа: природные, искусственные и синтетические.

\* **Природные органические вещества** — это продукты жизнедеятельности живых организмов (бактерий, грибов, растений, животных). Это хорошо известные вам белки, жиры, углеводы, витамины, гормоны, ферменты, каучуки и др.

\* **Искусственные органические вещества** — это продукты химических преобразований природных веществ в соединения, которые в живой природе не встречаются. Так, на основе природного органического соединения целлюлозы с помощью органической химии получают искусственные волокна (ацетатное, вискозное, медно-аммиачное), негорючие кино- и фотошленки, пластмассы (целлулоид), бездымный порох и др.

\* **Синтетические органические вещества** — это соединения, которые получают синтетическим путем, т.е. соединением простых молекул в более сложные, не встречающиеся в природе. К ним относятся, например, синтетические каучуки, пластмассы, лекарственные препараты, красители, синтетические витамины, стимуляторы роста, средства защиты растений и многое другое.

Успехи в области получения и использования органических соединений имеют большое значение для промышленности, сельского хозяйства, бытовых нужд.

На основе этих достижений получают самые разнообразные химические материалы и уже упомянутые вещества — искусственные волокна, синтетические каучуки, красители, пластмассы, витамины, гормоны, антибиотики, химические средства защиты и стимулирования растений, фармацевтические препараты, биологически активные вещества.

Для получения органических веществ промышленный органический синтез использует в качестве сырья природные и промышленные газы, нефть, каменный и бурый уголь, древесину, горючие сланцы, попутные газы нефтяных источников, отходы сельскохозяйственного производства.

И в заключение отметим ряд особенностей, характеризующих органические вещества.

Поскольку все органические вещества содержат атомы углерода и водорода, большинство из них горючи, и в результате горения образуют углекислый газ и воду.

Органические вещества построены более сложно, чем неорганические. Многие из них имеют огромную молекулярную массу; например, это соединения, благодаря которым происходят жизненные процессы: белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и т. д.

Органические соединения образованы, как правило, за счет ковалентных связей и поэтому имеют молекулярное строение и, следовательно, обладают невысокими температурами плавления и кипения. Большинство из них термически неустойчивы, многие имеют характерный запах.

- ❓ 1. Какие вещества называют органическими? Какие органические вещества входят в состав растительной и животной клеток?
2. Что изучает органическая химия? Найдите черты сходства и различия между органической и неорганической химией.
3. Почему возникло учение витализм и как оно потерпело крах?
4. Чем можно объяснить огромное число органических соединений по сравнению с неорганическими?
5. Назовите три типа органических веществ в зависимости от их происхождения. Приведите примеры соединений каждого типа.
6. Каковы общие особенности строения и свойств органических веществ?

## 9.2. Теория химического строения органических веществ А. М. Бутлерова

Подобно тому как в неорганической химии основой изучения свойств химических элементов и их соединений являются Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева, так и в органической химии основой изучения свойств органических соединений является теория строения.



Александр Михайлович  
Бутлеров (1828—1886)

Научную теорию строения органических соединений создал выдающийся русский химик Александр Михайлович Бутлеров. Этой теории химии всего мира придерживаются до сих пор. Основные идеи новой теории впервые были высказаны А. М. Бутлеровым в 1861 г. в докладе «О химическом строении веществ» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере.

Одним из главных элементов теории А. М. Бутлерова является положение о химическом строении.

❗ **Химическое строение** — определенная последовательность соединения атомов в молекулах веществ.

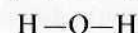
Рассмотрим *основные положения теории химического строения*.

**1. Атомы в молекулах соединены друг с другом согласно их валентности, причем углерод в органических веществах всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться в цепи линейного, разветвленного, замкнутого строения.**

Важное место в теории строения отведено понятию валентность.

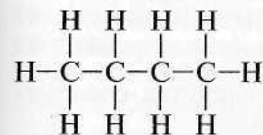
❗ **Валентностью** называют способность атомов химических элементов образовывать определенное число связей с другими атомами. Валентность атома в конкретном соединении равна числу химических связей, которыми данный атом связан с другими атомами в молекуле.

Существуют атомы с *постоянной* и *переменной* валентностью. Например, водород в любых соединениях проявляет валентность, равную единице, т. е. является одновалентным, образует с другими атомами только одну химическую связь. Кислород является двухвалентным. В соединении этих элементов друг с другом — в воде  $H_2O$  каждый из атомов проявляет свою единственно возможную валентность, что наглядно демонстрирует структурная формула вещества:

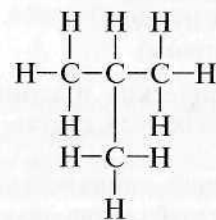


*Структурной формулой*, как вы знаете, называют такое изображение молекулы, в котором показана каждая химическая связь.

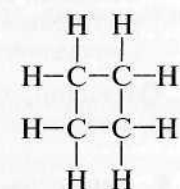
В органических соединениях углерод проявляет постоянную валентность, равную четырем, т. е. является четырехвалентным. При этом неважно, с атомами каких именно элементов эти связи образуются. Дело в том, что углерод обладает уникальной способностью образовывать связи не только с атомами других элементов, но и друг с другом, образуя различные цепи. Эти цепи могут быть как линейными, так и разветвленными или замкнутыми:



Линейная цепь



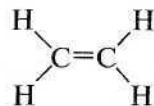
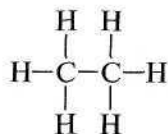
Разветвленная  
цепь



Замкнутая цепь  
(цикл)

Обратите внимание, что атомы углерода во всех приведенных примерах четырехвалентные и образуют *простые*, или *одинарные*, связи.

Два атома углерода могут быть связаны между собой не только простыми, но и *кратными*, т. е. *двойными* или даже *тройными*, связями, например:



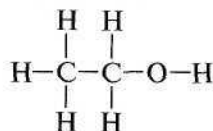
Простые связи C—C      Двойная связь C=C      Тройная связь C≡C

Во всех приведенных органических веществах углерод четырехвалентен.

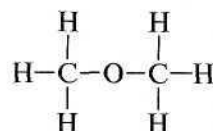
Способность атомов углерода образовывать прочные цепочки, а также существование помимо простых еще и кратных углерод-углеродных связей являются одной из причин многообразия органических соединений.

## 2. Свойства органических веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и порядком связи атомов в молекуле, т. е. химическим строением.

Для того чтобы описать свойства какого-либо органического вещества, например, имеющего формулу C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, недостаточно информации о том, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы. В приведенном примере из двух атомов углерода, шести атомов водорода и одного кислородного атома можно без нарушения валентности «построить» различные молекулы:



Этиловый спирт (жидкость; растворим в воде; реагирует с металлическим натрием)



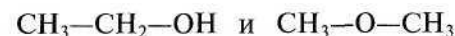
Диметиловый эфир (газ; мало растворим в воде; не реагирует с натрием)

Очевидно, что физические и химические свойства соединений, несмотря на одинаковый состав, различны.

! Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный элементный состав, но различное химическое строение, называют **изомерами**. Явление существования изомеров в химии называют **изомерией**.

А. М. Бутлеров не только впервые объяснил существование изомеров различием химического строения их молекул, но и сумел предсказать существование изомеров некоторых веществ, а затем и синтезировать их.

Таким образом, с помощью молекулярной формулы можно отобразить только качественный и количественный состав вещества. Информацию о химическом строении соединения несет структурная формула. Однако на практике чаще всего нет необходимости детализировать строение всех фрагментов молекулы, поэтому ее изображают сокращенной структурной формулой, «сворачивая» близлежащие группы атомов. Например, особенности строения этилового спирта и диметилового эфира вполне понятно передают сокращенные структурные формулы:



## 3. Атомы в молекулах органических веществ оказывают друг на друга взаимное влияние, от которого зависят свойства вещества в целом.

В приведенном выше примере из шести атомов водорода этилового спирта на атом натрия способен замещаться только один. Нетрудно догадаться, что этот «особенный» атом в отличие от пяти остальных связан не с углеродом, а с кислородом. Следовательно, атом кислорода влияет на соседний с ним водородный атом, например, облегчая его отщепление.

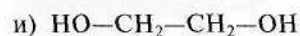
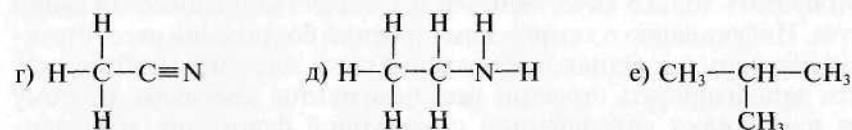
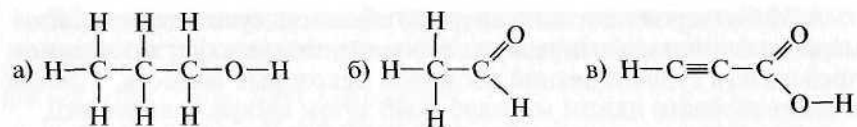
Наибольшее влияние оказывают друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой. В противном случае взаимное влияние ослабевает по мере удаления атомов друг от друга.

Теория химического строения А. М. Бутлерова сыграла в органической химии огромную роль. Она позволила систематизировать все накопленные сведения об органических веществах, объяснить причины их многообразия, понять на основе структурной теории ряд необъяснимых ранее явлений. Но самое главное — теория строения сделала осмысленным и целенаправленным синтез новых органических веществ и изучение их химических свойств.

? 1. Сформулируйте и поясните основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.

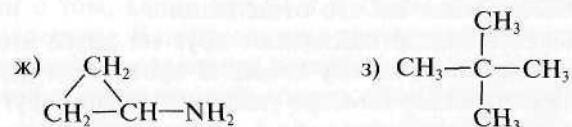
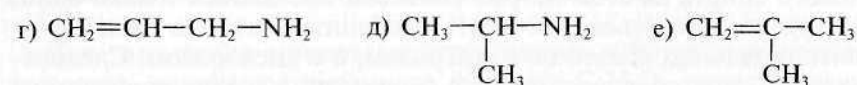
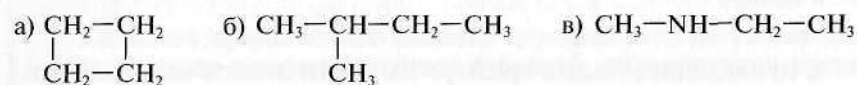
2. Охарактеризуйте понятие валентности. Назовите атомы с постоянной и переменной валентностью. Какую валентность проявляют атомы углерода в органических соединениях?

3. Определите валентность атомов каждого элемента в веществах по их структурным формулам:



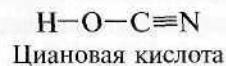
4. Напишите структурные формулы веществ по их молекулярным формулам: а)  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; б)  $\text{CHCl}_3$ ; в)  $\text{CH}_2\text{O}$ ; г)  $\text{CH}_5\text{N}$ .

5. Какие вещества называют изомерами? По приведенным формулам веществ найдите пары изомеров:

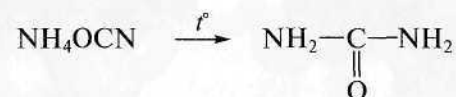


### 9.3. Изомерия органических соединений

Впервые явление изомерии было обнаружено для неорганических соединений. В 1823 г. Ю. Либих и Ф. Вёлер выяснили, что соли двух неорганических кислот — циановой и гремучей — имеют один и тот же состав, но разные свойства. Например, некоторые соли гремучей кислоты взрываются при ударе (что и объясняет ее название), в то время как цианаты металлов достаточно устойчивы:



В 1828 г. немецкий химик Ф. Вёлер осуществил превращение неорганического вещества цианата аммония в органическое соединение мочевины:



Нетрудно убедиться, что цианат аммония и мочевина являются изомерами. Эта реакция в начале XIX в. явилась одним из доказательств несостоятельности учения виталистов, поскольку наглядно продемонстрировала, что получение органических веществ возможно и без участия живых организмов.

Существуют два основных типа изомерии — структурная и пространственная.

\* **Структурными** называют изомеры, имеющие разный порядок атомов в молекуле.

\* **Пространственные** изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода, но отличаются их взаимным расположением в пространстве.

**Структурная изомерия.** В соответствии с принятой классификацией различают три вида структурной изомерии.

1. **Межклассовая изомерия.** Такие изомеры значительно отличаются по химическому строению. Например, они могут содержать различные группы атомов, определяющие химические свойства вещества (*функциональные группы*), и поэтому могут относиться к разным классам органических соединений. Так, в молекуле нитроэтана  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$  (рис. 9.1, а) присутствует одна функциональная группа ( $-\text{NO}_2$ ), в то время как его межклассовый изомер — аминокислота  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (рис. 9.1, б) — содержит сразу две функциональные группы ( $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$ ).

2. **Изомерия углеродного скелета.** Молекулы таких изомеров отличаются порядком связей углерод—углерод. Например, для углеводорода состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  без нарушения правил валентности можно составить формулы двух изомеров. Вещество с неразветвлен-

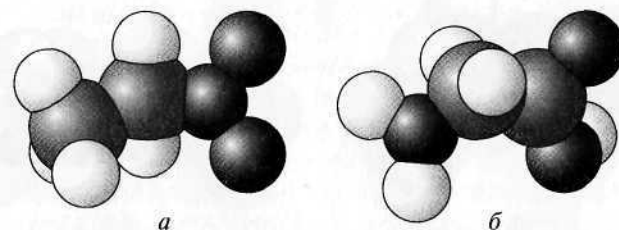


Рис. 9.1. Модели молекул нитроэтана (а) и аминокислоты (б)

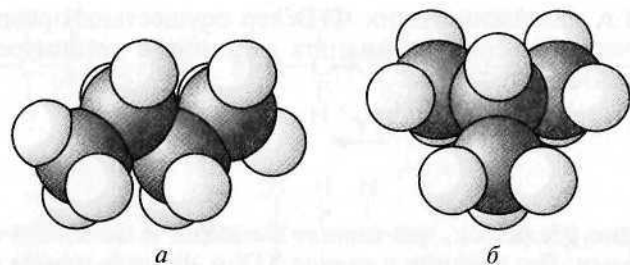
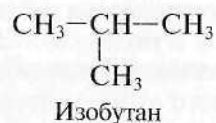
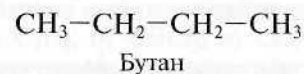


Рис. 9.2. Модели молекул бутана (а) и изобутана (б)

ным углеродным скелетом называется бутан (рис. 9.2, а), а с разветвленным — изобутан (рис. 9.2, б):



3. *Изомерия положения кратной связи или функциональной группы.* В молекулах изомеров данного типа (рис. 9.3, 9.4) последовательность связей между атомами углерода абсолютно одинакова. Различие состоит в том, между какими атомами углерода имеется кратная связь или с каким атомом углерода соединена функциональная группа, например:

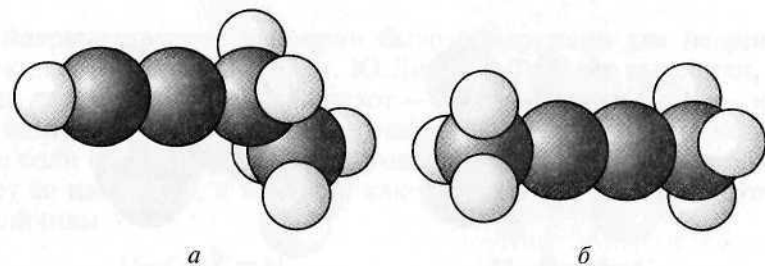
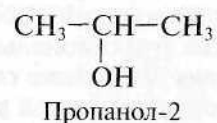
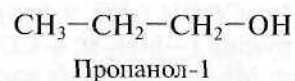


Рис. 9.3. Модели молекул бутина-1 (а) и бутина-2 (б)

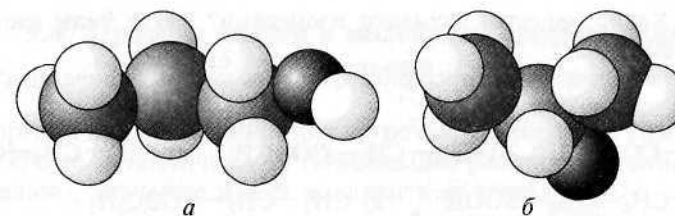


Рис. 9.4. Модели молекул пропанола-1 (а) и пропанола-2 (б)

**Пространственная изомерия (стереоизомерия).** Важнейшим типом пространственной изомерии является изомерия геометрическая.

*Геометрическая изомерия* характерна прежде всего для соединений, имеющих двойную углерод-углеродную связь. Если *одинаковые* заместители при атомах углерода, связанных двойной связью, находятся по одну сторону от линии кратной связи, вещество является *цис*-изомером, если по разные стороны — *транс*-изомером (рис. 9.5):



В большинстве случаев изомеры различаются физическими свойствами: температурой кипения и температурой плавления, плотностью, растворимостью. Различны также свойства, имеющие практическое значение, например запах, физиологическое действие.

Межклассовые изомеры характеризуются разными химическими свойствами. Свойства веществ, представляющих собой изомеры других типов, как правило, отличаются в меньшей степени.

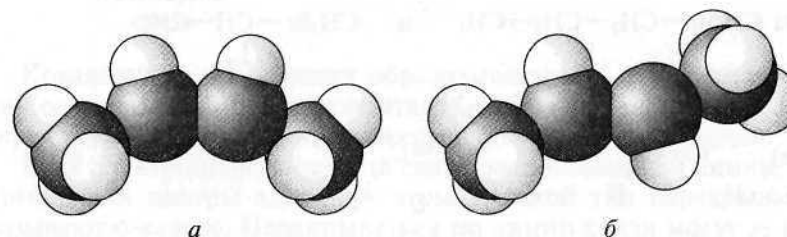
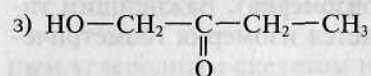
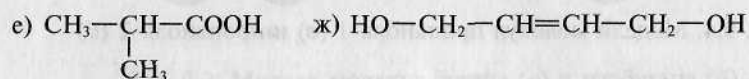
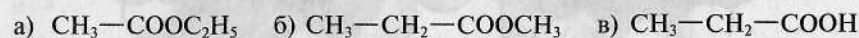


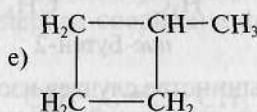
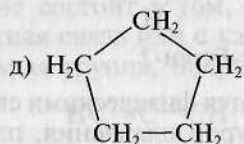
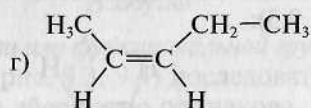
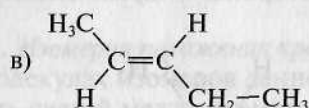
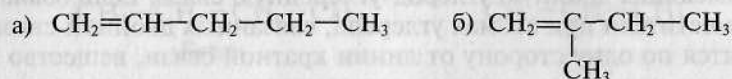
Рис. 9.5. Модели молекул *цис*-бутена-2 (а) и *транс*-бутена-2 (б)

? 1. Какие вещества называют изомерами? Какие типы изомерии существуют?

2. Какие из веществ, структурные формулы которых приведены ниже, являются изомерами:

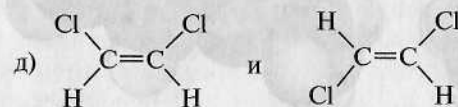
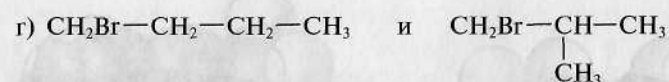
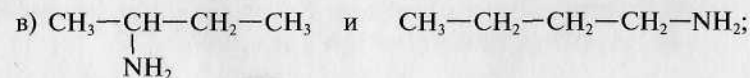
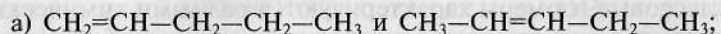


3. Приведены структурные формулы шести изомеров:



Укажите для каждой пары тип и вид изомерии.

4. Укажите тип и вид изомерии для следующих пар веществ:



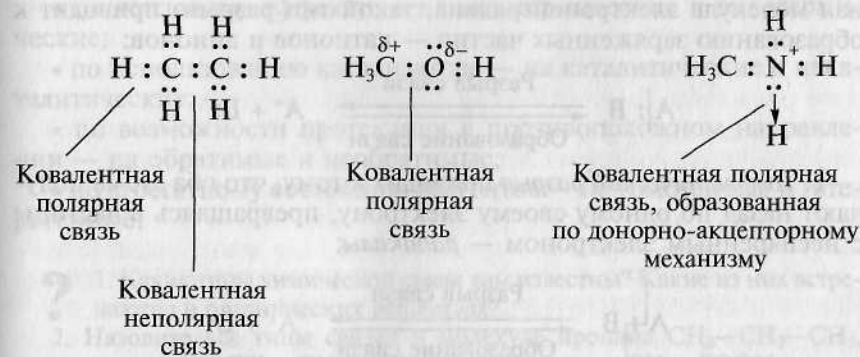
5. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

## 9.4. Природа связей в молекулах органических соединений

В органических соединениях встречаются все типы химической связи кроме металлической. Наибольшее распространение и, следовательно, значение имеет ковалентная связь.

Известно, что ковалентная связь образуется за счет максимального перекрывания орбиталей (электронных облаков) двух атомов с образованием общей электронной пары. Если на каждой из перекрывающихся орбиталей находилось по одному неспаренному электрону, связь образована по *обменному механизму*. Если вакантная орбиталь одного атома (*акцептора*) перекрывается с орбиталью, содержащей неподеленную электронную пару, другого атома (*донора*), то механизм образования такой ковалентной связи называют *донорно-акцепторным*, как вы уже знаете.

Повторим, если ковалентная связь образуется между атомами одного химического элемента, ее называют *неполярной*; если ковалентная связь реализуется между атомами элементов с различной электроотрицательностью, связь *ковалентная полярная*. В последнем случае электронная пара связи смещена к более электроотрицательному атому, вследствие чего на нем возникает частичный отрицательный заряд, который обозначают символом  $\delta^-$ . На втором атоме, связанном ковалентной полярной связью, появляется частичный положительный заряд  $\delta^+$ :



Ковалентная связь может образовываться за счет перекрывания одинаковых и разных орбиталей, например *s*- и *p*-типа. При перекрывании *p*-орбиталей возможны два различных случая.

Если электронная плотность связи расположена на линии, соединяющей центры ядер двух атомов, такой тип перекрывания называют  $\sigma$ -*связью*. Перекрываться по линии связи могут *s*- и *p*-орбитали или две *p*-орбитали, при этом также образуются связи  $\sigma$ -типа (рис. 9.6, а — в).

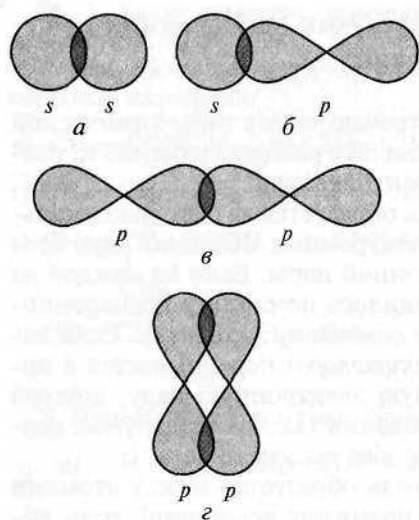
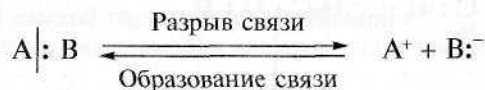


Рис. 9.6. Образование  $\sigma$ -связей (а-б) и  $\pi$ -связей (в)

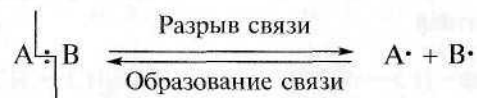
Перекрытие  $p$ -орбиталей может происходить при параллельном расположении их осей. В этом случае электронная плотность расположена вне линии, соединяющей центры ядер атомов. Такое перекрытие называют  $\pi$ -связью (рис. 9.6, в).

Сущность любой химической реакции заключается в образовании новых молекул из тех же атомов, из которых образованы исходные вещества. В любой реакции одни связи должны разрываться, другие — образовываться. Разрыв ковалентной связи можно рассматривать как процесс, обратный ее образованию. Следовательно, при этом возможны два направления разрыва.

1. *Гетеролитический разрыв* осуществляется таким образом, что один из атомов получает оба электрона, служивших ранее общей электронной парой. Вторым атомом, лишившись своего электрона, становится обладателем вакантной орбитали. В случае если исходная молекула электронейтральна, такой тип разрыва приводит к образованию заряженных частиц — катионов и анионов:



2. *Гомолитический разрыв* приводит к тому, что оба атома получают назад по одному своему электрону, превращаясь в частицы с неспаренным электроном — *радикалы*:



Как правило, осколки молекулы (атомы, радикалы, ионы), образующиеся после разрыва связи, живут очень короткое время. Они стабилизируются, образуя связи с другими атомами и группами, т. е. проявляют высокую реакционную способность. Однако эти реакционные частицы в прямом смысле разборчивы в своих связях. Для стабилизации радикала ему нужна частица с неспаренным электроном. Анион или атом с неподеленной парой электронов ищет для образования связи атом с вакантной орбиталью.

Катиону необходим «партнер» с избытком электронной плотности. На основании этого все реакции в органической химии можно разделить на реакции *радикального* и *ионного* типа.

Кроме того, в органической химии реакции часто классифицируют по структурному признаку, подразумевая под этим изменение, происходящее относительно атомов углерода исходного вещества.

Наиболее часто встречаются следующие типы реакций:

1) реакции присоединения



2) реакции замещения



3) реакции отщепления (элиминирования)



4) реакции изомеризации



В органической химии, как и в неорганической, реакции можно классифицировать и по другим признакам:

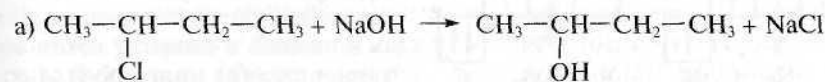
- по изменению степени окисления атомов — на окислительно-восстановительные и реакции, которые не являются окислительно-восстановительными;
- по тепловому эффекту — на экзотермические и эндотермические;
- по использованию катализатора — на каталитические и некаталитические;
- по возможности протекания в противоположном направлении — на обратимые и необратимые;
- по агрегатному состоянию реагентов — на гомогенные и гетерогенные.

? 1. Какие типы химической связи вам известны? Какие из них встречаются в органических веществах?

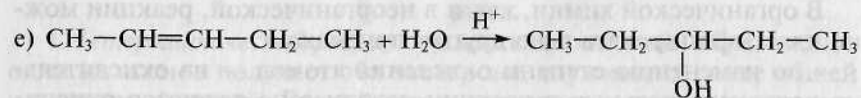
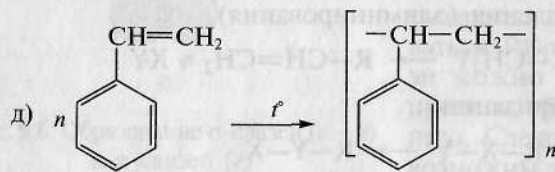
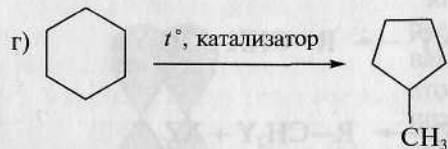
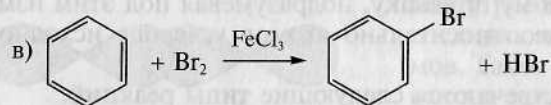
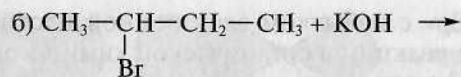
2. Назовите все типы связей в молекуле пропана  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , этилового спирта  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3-\text{COONa}$ .

3. Какие два типа ковалентной связи различают по способу перекрытия электронных орбиталей? Какие орбитали способны образовывать как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи? Какие — только  $\sigma$ -связи?

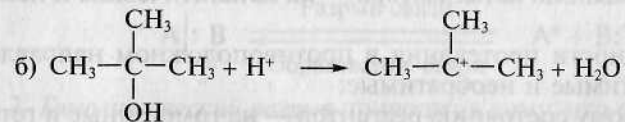
4. К какому типу (присоединения, замещения, элиминирования, изомеризации) относятся реакции, протекающие по уравнениям:



## ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



5. Определите способ разрыва связи в молекулах по следующим уравнениям:



6. Какие признаки классификации химических реакций вы знаете? Приведите классификацию химических реакций в соответствии с этими признаками.

## 10.1. Гомологический ряд алканов. Изомерия и номенклатура

Углеводородами называют органические соединения, состоящие из атомов двух элементов: углерода и водорода. Их общая формула  $\text{C}_x\text{H}_y$ , где  $x$  и  $y$  связаны между собой определенным соотношением. Это соотношение зависит от того, к какому классу углеводородов принадлежит вещество. Единственный углеводород — метан — имеет в своем составе один атом углерода; в остальных углеводородах число  $x$  изменяется от двух до нескольких тысяч.

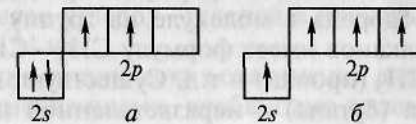
- ! Алканами (предельными, насыщенными или парафиновыми углеводородами) называют углеводороды с незамкнутыми (открытыми) углеродными цепями, в молекулах которых все атомы связаны одинарными связями.

Простейшим представителем алканов является метан  $\text{CH}_4$ . Рассмотрим строение молекулы этого углеводорода.

**Электронное и пространственное строение молекулы метана.** Атом углерода имеет электронную формулу  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; на внешнем энергетическом уровне находятся четыре электрона. В *основном (невозбужденном)* состоянии у атома углерода два неспаренных электрона (рис. 10.1, а). При переходе в *возбужденное* состояние (например, при образовании химических связей) один  $s$ -электрон переходит на вакантную  $p$ -орбиталь, атом углерода становится четырехвалентным, его состояние описывается электронной формулой  $1s^2 2s^1 2p^3$  (рис. 10.1, б).

Если бы четыре связи атомов углерода и водорода в метане были образованы перекрыванием трех  $p$ - и одной  $s$ -орбиталей, одна из связей имела бы особые свойства (длину, энергию связи). Однако доказано, что все четыре связи  $\text{C}-\text{H}$  в метане абсолютно равноценны. Для объяснения этого феномена учеными была вы-

Рис. 10.1. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома углерода в основном (а) и возбужденном (б) состояниях



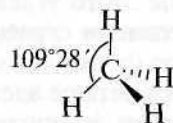


двинута теория гибридизации, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

! **Гибридизацией** называют процесс выравнивания электронных орбиталей по форме и энергии.

В соответствии с теорией гибридизации при образовании метана и молекул других предельных углеводородов одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали взаимодействуют между собой, образуя четыре новые, совершенно равноценные орбитали. Такой процесс называют  $sp^3$ -гибридизацией, а образующиеся орбитали —  $sp^3$ -гибридными. Каждая  $sp^3$ -гибридная орбиталь содержит по одному неспаренному электрону и имеет форму объемной восьмерки с неравноценными сферами. Точкой пересечения осей всех четырех орбиталей является центр ядра атома углерода. В результате взаимного отталкивания электронов на каждой орбитали они занимают в пространстве наиболее выгодное положение, поэтому угол между их осями равен  $109^\circ 28'$ , и они направлены по вершинам правильного тетраэдра (рис. 10.2).

Электронное состояние атома углерода определяет пространственное строение молекулы метана (рис. 10.3). Каждая связь между атомами С и Н образована за счет перекрывания  $s$ -орбитали атома водорода и  $sp^3$ -орбитали атома углерода. Центры ядер водородных атомов лежат в вершинах тетраэдра, валентный угол НСН составляет  $109^\circ 28'$ . Все связи в молекуле метана  $\sigma$ -типа:



**Гомологический ряд и изомерия алканов.** Метан является первым представителем целого ряда соединений с похожим строением — гомологического ряда алканов.

! **Гомологическим рядом** называют ряд соединений, расположенных по возрастанию их относительных молекулярных масс, сходных по строению и свойствам и отличающихся друг от друга на одну или несколько групп  $-\text{CH}_2-$  (на гомологическую разность).

Формулу каждого следующего члена гомологического ряда можно вывести из формулы предыдущего, заменив один из атомов водорода в молекуле на группу  $\text{CH}_3$ . Так, второй гомолог ряда алканов имеет формулу  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  (этан), третий —  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  (пропан) и т. д. Существуют два изомера следующего гомолога (бутана) с неразветвленной и разветвленной углеродной це-

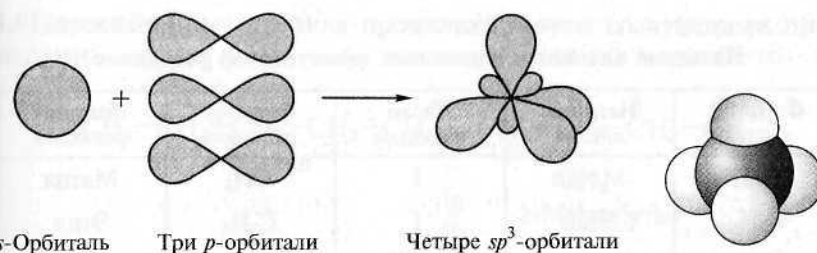
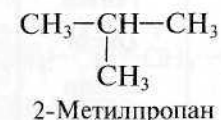
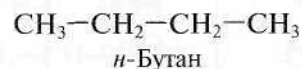


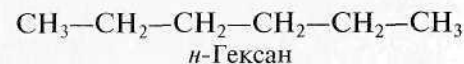
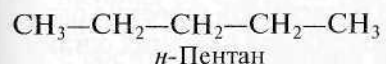
Рис. 10.2. Образование  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома углерода

Рис. 10.3. Модель молекулы метана

пью. Таким образом, для алканов характерна изомерия углеродного скелета:



Легко прийти к выводу, что общая формула любого члена гомологического ряда алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . С ростом числа углеродных атомов число изомеров резко увеличивается. Для алканов с любым числом атомов углерода существует единственный изомер с неразветвленным углеродным скелетом, он называется *нормальным* и обозначается буквой *n*- перед названием углеводорода:



Если у молекул алканов отнять один атом водорода, то получатся одновалентные *углеводородные радикалы*, их также называют *алкильными радикалами (заместителями)*. Эти частицы реально существуют миллионные доли секунды вследствие чрезвычайной реакционной способности, однако их названия играют важную роль в составлении названий органических веществ, т. е. в *химической номенклатуре*.

В табл. 10.1 приведены названия представителей гомологического ряда алканов и алкильных радикалов. Следует иметь в виду, что любой углеводород состава, например,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  можно назвать гексаном. Но гексан имеет 5 изомеров, и каждому из них принадлежит собственное название.

Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, следовательно, углеродная цепочка атомов не линейная, а зигзагообразная. Длина связи углерод—углерод в предельных углеводородах составляет 0,154 нм.

**Номенклатура алканов.** Названия органических соединений должны быть общепринятыми и однозначными, чтобы одно назва-

Таблица 10.1

## Названия алканов и алкильных заместителей радикалов

Формула алкана	Название алкана	Число изомеров	Формула радикала	Название радикала
CH <sub>4</sub>	Метан	1	CH <sub>3</sub>	Метил
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Этан	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Этил
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Пропан	1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Пропил
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Бутан	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Бутил
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Пентан	3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Амил
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Гексан	5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Гексил
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Гептан	9	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Гептил
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Октан	18	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Октил
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Нонан	35	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Нонил
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Декан	75	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Децил
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Эйкозан	366 319	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	Эйкозил
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	Алкан	—	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Алкил

ние отражало структуру только одного соединения и, наоборот, по названию можно было однозначно представить строение одного вещества. В настоящее время для построения названия органических веществ наиболее широко используют международную номенклатуру ИЮПАК (IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии).

В соответствии с требованиями ИЮПАК при названии алканов следует руководствоваться определенными правилами.

1. Выбирают в молекуле самую длинную цепочку углеродных атомов.

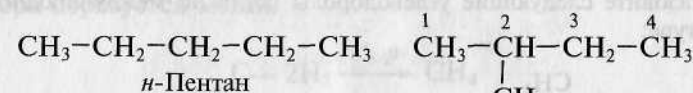
2. Нумеруют цепочку с того конца, к которому ближе разветвление молекулы.

3. Основа названия — название углеводорода с тем же числом углеродных атомов, что и в самой длинной цепи (см. табл. 10.1).

4. Перед основой названия перечисляют всех заместителей основной цепи с указанием номера углеродного атома, при котором они стоят. Если одинаковых заместителей несколько, перед их названиями ставят приставки «ди-» (два), «три-» (три), «тетра-» (четыре) и т.д.

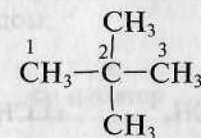
5. Все цифры друг от друга отделяют запятыми, буквы от цифр — дефисом. Если при одном углеродном атоме имеется не один, а два заместителя, его цифру повторяют в названии дважды.

Перечисленные правила проиллюстрируем следующими примерами:

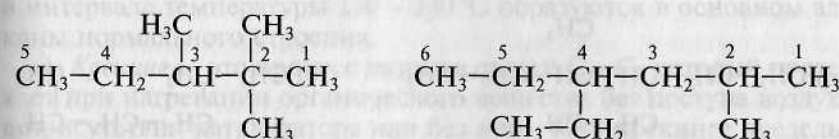


н-Пентан

2-Метилбутан



2,2-Диметилпропан



2,2,3-Триметилпентан

2-Метил-4-этилгексан

**Физические свойства алканов.** При нормальных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов (CH<sub>4</sub>—C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) — газы без цвета и запаха. Алканы неразветвленного строения от C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> до C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> — бесцветные жидкости с характерным запахом бензина; начиная от C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> — твердые вещества белого цвета, жирные на ощупь. По мере увеличения числа углеродных атомов в цепи, т.е. с ростом молекулярной массы, возрастают температура кипения, температура плавления и плотность алканов. При одинаковом составе углеводороды с разветвленным скелетом кипят и плавятся при более низкой температуре, чем алканы с нормальным строением.

Газообразные и жидкие алканы образуют взрывоопасные смеси с воздухом. Все предельные углеводороды горят; они практически нерастворимы в воде, но растворяются в неполярных органических растворителях (бензоле, тетрахлорметане). Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом.

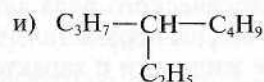
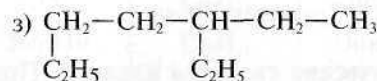
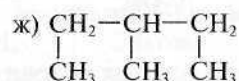
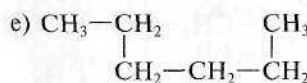
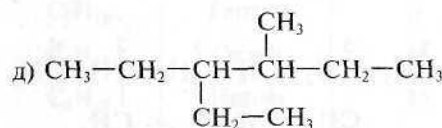
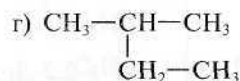
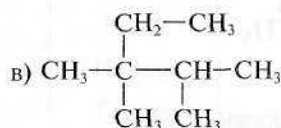
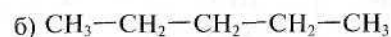
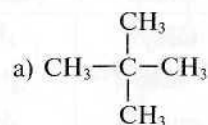
? 1. Какие органические вещества называют углеводородами? Какие углеводороды называют предельными, или алканами? Какова их общая формула?

2. Дайте определение понятия «гомологический ряд». Приведите состав и название первых шести представителей гомологического ряда метана и соответствующих им одновалентных углеводородных радикалов.

3. Какой тип изомерии характерен для алканов? Составьте структурные формулы всех возможных изомеров состава C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и назовите вещества согласно международной номенклатуре.

4. Какие из приведенных формул отвечают предельным углеводородам:  $C_4H_8$ ,  $C_8H_{18}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_{20}H_{42}$ ,  $C_{11}H_{22}$ ?

5. Назовите следующие углеводороды согласно международной номенклатуре:



6. Напишите структурные формулы следующих алканов: а) 2,3-диметилпентан; б) 3-метил-3-этилпентан; в) 2,3,4-триметил-3-изопропилгексан; г) 2,2,4,6-тетраметилгептан; д) 2-метил-3,3-диэтилоктан.

7. Напишите структурные формулы всех изомеров алкана, плотность паров которого по воздуху 2,48.

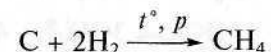
8. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 83,72% углерода и имеющего плотность паров по водороду 43.

## 10.2. Получение, химические свойства и применение алканов

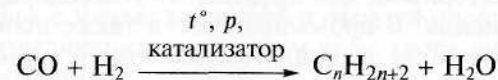
Способы получения предельных углеводородов можно условно разделить на промышленные и лабораторные.

**Промышленные способы получения алканов.** 1. В промышленности алканы получают главным образом из природных источников — нефти и природного газа, о чем более подробно будет рассказано далее. Различные фракции нефти содержат предельные углеводороды состава  $C_5H_{12} - C_{30}H_{62}$ . В природном газе содержание метана может составлять до 98%. Кроме того, в его составе содержатся этан, пропан и некоторые другие алканы.

2. При нагревании углерода в атмосфере водорода при температуре 400—500 °С при повышенном давлении в присутствии катализатора образуется метан:

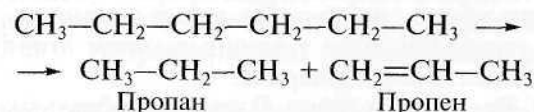


3. Смесь предельных углеводородов  $C_6 - C_{12}$  под названием синтетический бензин получают взаимодействием смеси оксида углерода(II) с водородом:

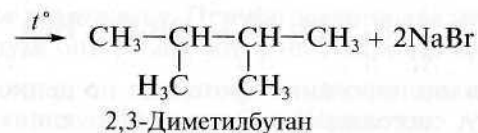
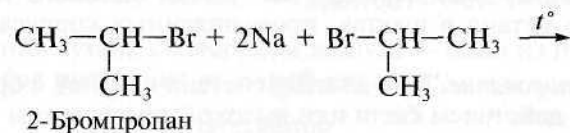
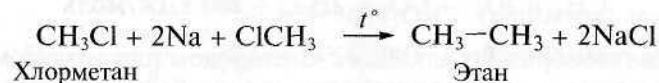


При использовании катализатора, содержащего Co, Fe, Ni, в интервале температуры 170—330 °С образуются в основном алканы нормального строения.

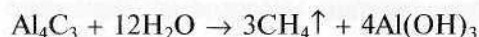
4. **Крекинг** — это процесс разрыва связей C—C, который протекает при нагревании органического вещества без доступа воздуха в присутствии катализатора или без него. При крекинге предельных углеводородов углеродная цепочка рвется пополам и образуется алкан с меньшим числом атомов углерода, а также непредельный углеводород, содержащий двойную углерод-углеродную связь:



**Лабораторные способы получения алканов.** 1. При нагревании галогенпроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием получают алканы с удвоенным числом атомов углерода. Этот способ называют *реакцией Вюрца*. Два алкильных радикала, теряя атомы галогена, как бы сшиваются между собой:



2. Метан в лабораторных условиях можно получить разложением карбида алюминия водой или кислотами:

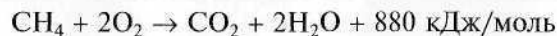


**Химические свойства алканов.** Свойства алканов обусловлены особенностями их строения. В молекулах алканов отсутствуют кратные связи, значит, они не способны к реакциям присоединения. Наиболее характерными для предельных углеводородов являются реакции замещения. В промышленности также используют процессы, основанные на реакциях отщепления и изомеризации.

В обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами, с концентрированными щелочами, не окисляются сильными окислителями (например, раствором перманганата калия).

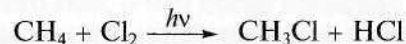
Химическая устойчивость предельных углеводородов объясняется высокой прочностью связей С—С и С—Н. Такие связи не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием радикальных частиц. Поэтому для алканов характерны реакции радикального замещения, в результате которых получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. По этому механизму легче всего замещаются атомы водорода третичных, затем вторичных и, наконец, первичных атомов углерода.

1. **Горение.** Все алканы горят. Пламя газообразных предельных углеводородов бледно-голубое, а с ростом числа углеродных атомов приобретает красноватый оттенок. При горении углеводородов в качестве продуктов реакции образуются углекислый газ и вода. Горение сопровождается выделением большого количества теплоты; например:



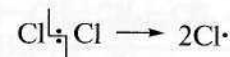
Смеси газообразных алканов с кислородом или воздухом взрываются, поэтому очень опасна как утечка бытового газа, так и накопление метана в шахтах, промышленных корпусах или котельных.

2. **Галогенирование.** При взаимодействии алканов с бромом или хлором под действием света или высокой температуры образуются галогенпроизводные:

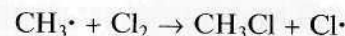
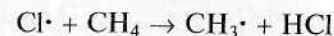


Реакции галогенирования протекают по цепному радикальному механизму, состоящему из ряда повторяющихся стадий:

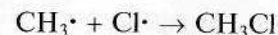
а) начало цепи — под действием света молекула хлора распадается на два атома, каждый из которых обладает неспаренным электроном, т.е. является радикалом:



б) рост цепи — атом хлора отрывает от молекулы метана атом водорода, превращаясь таким образом в молекулу хлороводорода; образующийся при этом метильный радикал стабилизируется, реагируя с молекулой хлора и образуя продукт реакции — хлорметан; выделяющийся при этом атом хлора вновь повторяет цепочку превращений:



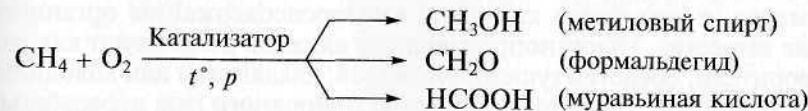
в) обрыв цепи — при соединении двух радикальных частиц цепочка превращений обрывается:



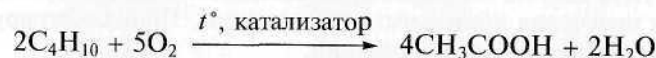
При избытке хлора образующийся хлорметан может подвергаться дальнейшему хлорированию, давая продукты:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (дихлорметан, или хлористый метилен),  $\text{CHCl}_3$  (трихлорметан, или хлороформ),  $\text{CCl}_4$  (тетрахлорметан, или четыреххлористый углерод).

За исследование механизма цепных радикальных реакций выдающийся российский химик академик Н. Н. Семенов (1896—1986) в 1956 г. получил Нобелевскую премию по химии.

3. **Каталитическое окисление.** При окислении метана кислородом воздуха в зависимости от применяемого катализатора, температуры и давления можно получить разные продукты:



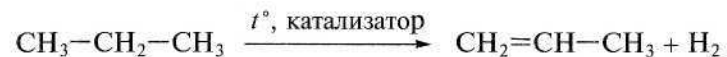
Окисление бутана кислородом воздуха — один из промышленных способов получения уксусной кислоты:



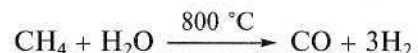
4. **Термическое разложение.** При нагревании алканов до  $1000^\circ\text{C}$  без доступа воздуха они разлагаются на углерод и водород:



5. **Дегидрирование.** При нагревании предельных углеводородов в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в результате отщепления водорода можно получить непредельные углеводороды:



6. **Конверсия метана.** При взаимодействии метана с перегретым водяным паром в присутствии никелевого катализатора образуется смесь оксида углерода(II) и водорода, называемая *синтез-газом*. Эту смесь используют для получения синтетического бензина, метилового спирта и других органических веществ:



7. **Изомеризация.** Алканы нормального строения при нагревании в присутствии катализатора могут превращаться в изомеры с разветвленной цепью:



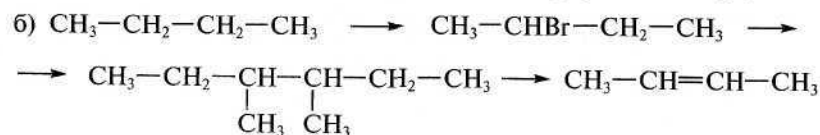
**Применение алканов.** Благодаря высокой экзотермичности горения, газообразные и жидкие алканы используют в качестве *топлива*: бытового, промышленного, для двигателей внутреннего сгорания и дизельных двигателей. Смесь твердых и жидких предельных углеводородов называют *вазелином* и применяют в парфюмерии, медицине и технике. Смесь твердых алканов называют *парафином*; используют в медицине, для изготовления свечей и спичек, нанесения водоотталкивающих покрытий.

Химическая промышленность получает на основе предельных углеводородов *сажу* для производства резины и типографских красок; водород; непредельные углеводороды, идущие на синтез полимеров, в том числе каучуков; кислородсодержащие органические вещества. Галогенопроизводные алканов используют как растворители, средства тушения пожаров, хладагенты для холодильных установок. Большое количество природного газа перерабатывают в ацетилен.

? 1. Перечислите основные промышленные и лабораторные способы получения предельных углеводородов. Проиллюстрируйте ответ уравнениями химических реакций.

2. Напишите уравнения реакций горения, дегидрирования, термического разложения этана, взаимодействия этана с 1 молем брома.

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения (при необходимости укажите условия их протекания):



4. Получите реакцией Вюрца следующие углеводороды: а) *n*-октан;

б) 2,5-диметилгексан; в) 2,3-диметилбутан.

5. При сжигании газообразного углеводорода образовалось 6,6 г оксида углерода(IV) и 4,04 г воды. Плотность углеводорода по воздуху равна 1,04. Определите формулу углеводорода.

6. Расплав хлорида натрия массой 234 г подвергли электролизу. Полученный хлор использовали для хлорирования 22,4 л метана (н. у.). Какой продукт при этом получили и какова его масса?

7. Какое количество теплоты выделилось при сжигании 1,6 м<sup>3</sup> метана, содержащего 4% (по объему) азота, если тепловой эффект реакции равен 880 кДж на 1 моль CH<sub>4</sub>?

## ЭТИЛЕНОВЫЕ И ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. КАУЧУКИ

### 11.1. Гомологический ряд алкенов. Изомерия и номенклатура

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи одну или несколько кратных (двойных или тройных) углерод-углеродных связей, называют *непредельными*. Термин «непредельный» означает, что атомы углерода не до предела насыщены атомами водорода и, как следствие, склонны к реакциям присоединения с образованием соединений *предельного* ряда.

! **Алкенами** (олефиновыми, этиленовыми) называют непредельные углеводороды с открытыми углеродными цепями, молекулы которых содержат одну двойную углерод-углеродную связь.

Простейшим представителем алкенов является этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

#### Электронное и пространственное строение молекулы этилена.

В молекуле этилена атомы углерода имеют иной тип гибридизации по сравнению с метаном. Гибридизации подвержены одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали; третья  $p$ -орбиталь остается без изменения. Такое состояние атома углерода называют  $sp^2$ -гибридизацией (рис. 11.1).

В результате у атома углерода имеются четыре орбитали: три гибридные  $sp^2$ -орбитали и одна негибридизованная  $p$ -орбиталь. На каждой из них находится по одному неспаренному электрону, за счет которых углерод образует четыре ковалентные связи. В результате взаимного отталкивания электронов орбитали стремятся расположиться в пространстве на максимальном удалении. Такое удаление орбиталей друг от друга достигается в том случае, если

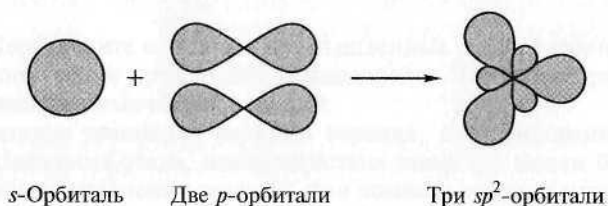


Рис. 11.1. Образование  $sp^2$ -гибридных орбиталей атома углерода

оси  $sp^2$ -орбиталей лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , а ось  $p$ -орбитали будет перпендикулярна этой плоскости (рис. 11.2).

Каждый атом углерода в молекуле этилена за счет перекрывания  $sp^2$ -орбиталей образует три  $\sigma$ -связи: с двумя атомами водорода и соседним атомом углерода. При параллельном расположении осей  $p$ -орбиталей двух атомов происходит их боковое перекрывание с образованием второй углерод-углеродной связи  $\pi$ -типа (рис. 11.3).

$\pi$ -Связь является менее прочной и более доступной для атаки реагентов по сравнению с  $\sigma$ -связью. Однако суммарная энергия двойной связи больше, чем одинарной.

Электронное строение молекулы этилена определяет и ее пространственное строение (рис. 11.4). Центры ядер всех шести атомов расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости  $\pi$ -связи. Все валентные углы  $\angle\text{HCC}$ ,  $\angle\text{HCH}$  близки к  $120^\circ$ . Длина двойной связи значительно меньше длины одинарной и составляет  $0,133$  нм. Свободное вращение атомов углерода относительно связи  $\text{C}=\text{C}$  невозможно.

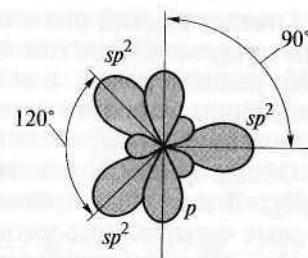


Рис. 11.2. Взаимное расположение орбиталей атома углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации

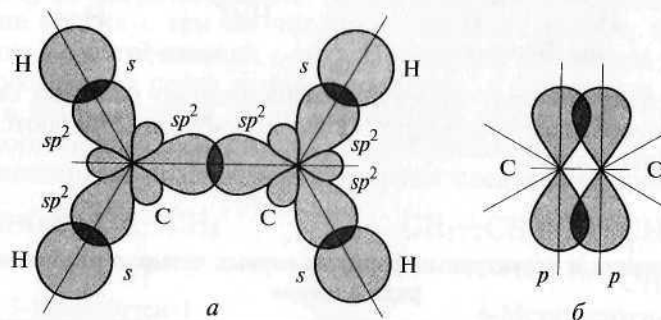


Рис. 11.3. Образование  $\sigma$ -связей (а) и  $\pi$ -связей (б) в молекуле этилена

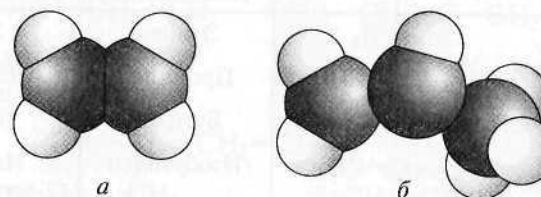


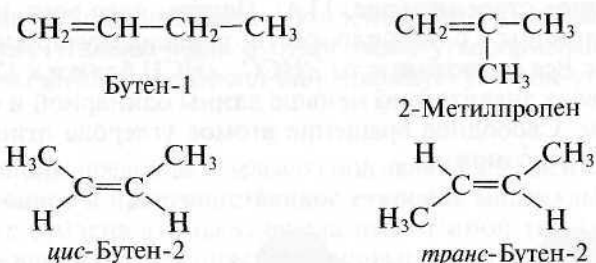
Рис. 11.4. Модели молекул этилена (а) и пропилена (б)

**Гомологический ряд и изомерия алкенов.** Этилен является первым представителем гомологического ряда этиленовых (олефиновых) углеводородов, или алкенов. Как и в случае алканов, два ближайших гомолога отличаются по составу на гомологическую разность  $-\text{CH}_2-$ .

Общая формула углеводородов гомологического ряда алкенов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . В табл. 11.1 приведены структурные формулы и названия первых четырех гомологов ряда алкенов.

Для алкенов характерны три типа изомерии: изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи и геометрическая изомерия.

Изомерия начинается с углеводорода состава  $\text{C}_4\text{H}_8$  — бутена. При расположении двойной связи между первым и вторым углеродными атомами возможны два структурных изомера: бутен-1 и 2-метилпропен. Для углеводородов, в молекулах которых двойная связь расположена в середине цепи, существуют два геометрических изомера: *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2. Они отличаются взаимным расположением атомов водорода относительно линии двойной связи:



Поскольку поворот молекулы относительно двойной связи в алкенах невозможен, *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2 являются разными веществами.

Таблица 11.1

Названия и структурные формулы первых четырех гомологов ряда алкенов

Молекулярная формула	Структурная формула	Номенклатура	
		рациональная	международная
$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	Этен
$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропилен	Пропен
$\text{C}_4\text{H}_8$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутилен	Бутен-1
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутилен	Изобутен (2-метилпропен)

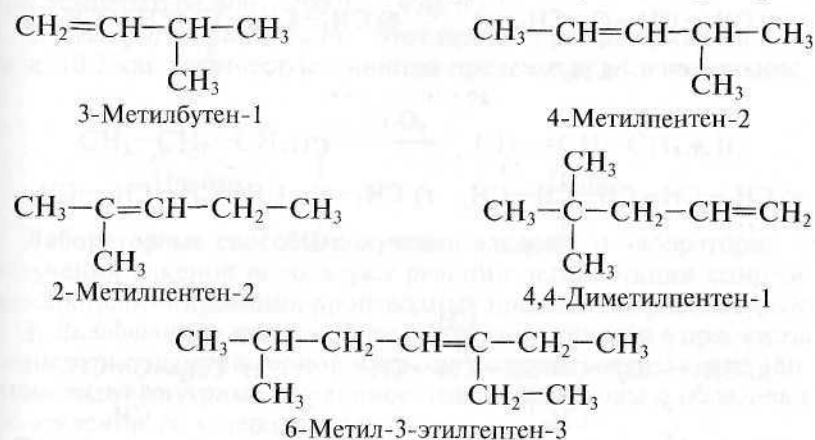
Не любой алкен имеет геометрические изомеры. Для этого необходимо, чтобы каждый из двух атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации имел по два разных заместителя. Например, 3-этилгексен-3 пространственных изомеров не имеет (третий углеродный атом связан с двумя одинаковыми группами), а 3-метилгексен-3 имеет. Изображение начинают с атомов углерода, связанных двойной связью, затем указывают четыре заместителя:

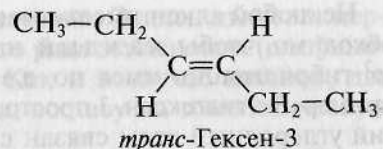
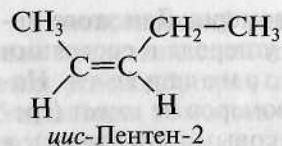


Следует иметь в виду, что в алкенах все атомы углерода, не связанные двойной связью, находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

**Номенклатура алкенов.** Названия алкенов строят в соответствии с правилами международной номенклатуры. Самая длинная цепь должна содержать двойную связь; цепь нумеруют с того конца, к которому ближе двойная связь. При расположении кратной связи в центре цепи нумерацию ведут от атома углерода, к которому ближе разветвление. Основой названия является наименование алкана с тем же числом углеродных атомов, при этом суффикс «-ан-» меняют на «-ен-». Положение и названия заместителей указывают перед основой названия, а положение двойной связи в цепи — после. Если необходимо указать тип пространственного изомера, перед названием добавляют «*цис*-» или «*транс*-».

Приведенные правила иллюстрируют следующие примеры:





Простейшие алкены наряду с названиями согласно международной номенклатуре: этен, пропен и бутен — называют исторически сложившимися (тривиальными) названиями: этилен, пропилен, бутилен соответственно.

При отщеплении одного атома водорода от молекул алкенов образуются непредельные радикалы общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , простейшие из которых: винил  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  и аллил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ .

**Физические свойства.** При обычных условиях алкены состава  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$  являются газообразными веществами без цвета и запаха; углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , где  $n = 5 - 15$  — бесцветные жидкости; при  $n \geq 16$  — твердые вещества. Алкены не растворимы в воде, однако могут растворяться в органических растворителях. Газообразные алкены образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

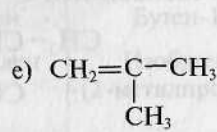
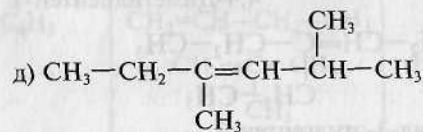
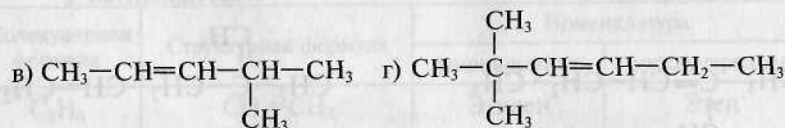
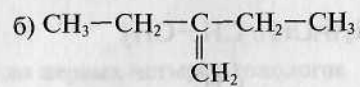
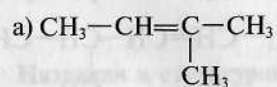
? 1. Какие углеводороды называют непредельными? Охарактеризуйте класс органических соединений алкены. Относятся ли этиленовые углеводороды к непредельным соединениям?

2. Каково электронное и пространственное строение молекулы этилена?

3. Какие типы изомерии характерны для алкенов? Приведите примеры изомеров различного типа и назовите эти вещества.

4. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) 2-метилбутен-2; б) 2-метилпропен; в) 2,3-диметилгексен-3; г) 2,5,5-триметилгексен-2; д) *цис*-4-метилпентен-2.

5. Назовите следующие углеводороды по международной номенклатуре:



Какие из них имеют геометрические изомеры? Напишите их структурные формулы и назовите.

6. Плотность паров алкена по воздуху равна 2,41. Определите его молекулярную формулу.

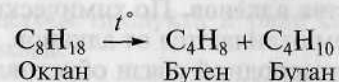
7. 10 л паров этиленового углеводорода при нормальных условиях имеют массу 18,75 г. Определите его формулу и плотность по воздуху.

## 11.2. Получение и химические свойства алкенов

В отличие от предельных углеводородов алкены встречаются в природе нечасто. Промышленные способы получения этиленовых углеводородов основаны на превращении алканов (природных источников углеводородов, главным образом нефти и природного газа) в алкены. Все лабораторные способы получения основаны на реакциях отщепления, или *элиминирования*. При этом от двух соседних атомов углерода отщепляются два атома или группы, и между атомами углерода возникает  $\pi$ -связь.

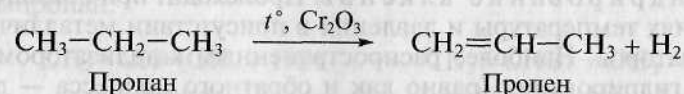
**Промышленные способы получения алкенов.** Основными промышленными способами получения алкенов являются крекинг и дегидрирование алканов.

1. *Крекинг алканов.* Главным промышленным способом получения алкенов является крекинг алканов, входящих в состав нефти и попутного нефтяного газа:



В зависимости от условий проведения процесса различают термический и каталитический крекинг. С целью получения алкенов используют, как правило, крекинг термический, протекающий при температуре 400—700 °С.

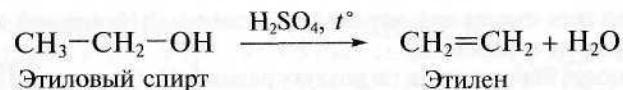
2. *Дегидрирование алканов.* Этот процесс рассматривался в подразд. 10.2 как химическое свойство предельных углеводородов:



**Лабораторные способы получения алкенов.** В лаборатории для получения алкенов используют реакции дегидратации спиртов и дегидрогалогенирования производных предельных углеводородов.

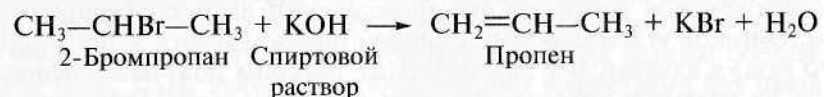
1. *Дегидратация спиртов.* При нагревании спиртов в присутствии концентрированной серной кислоты до температуры выше 180 °С происходит внутримолекулярное отщепление воды с образованием этиленового углеводорода:





- ! **Реакция дегидратации** — это реакция, в результате которой от молекулы органического вещества отщепляется молекула воды.

2. Дегидрогалогенирование галогеналканов. Отщепление галогеноводородов проводят при действии спиртовых растворов щелочей на бром- и хлорпроизводные алканов, например:



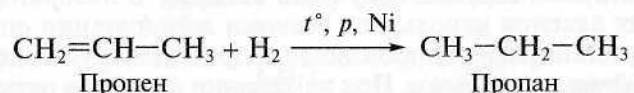
- ! **Реакция дегидрогалогенирования** — это реакция, в результате которой от молекулы органического вещества отщепляется молекула галогеноводорода.

Обратите внимание на тот факт, что во всех реакциях элиминирования углеродный скелет молекулы не изменяется, происходит лишь образование кратной связи между двумя атомами углерода.

**Химические свойства алкенов.** По химическим свойствам алкены коренным образом отличаются от алканов. Наличие в молекуле двойной углерод-углеродной связи обуславливает характерные свойства олефинов: реакции присоединения, окисления, полимеризации.

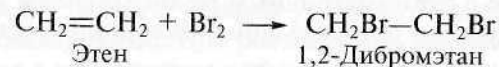
*Реакции присоединения.* π-Связь в молекулах алкенов значительно менее прочная, чем σ-связь. Она относительно легко разрывается, за счет освободившихся валентностей атомы углерода способны присоединять различные реагенты: водород, галогены, галогеноводороды, воду.

1. Гидрирование алкенов. Происходит при повышенных значениях температуры и давления в присутствии металлических катализаторов. Наиболее распространенным катализатором процессов гидрирования (равно как и обратного процесса — дегидрирования) является никель:



- ! Присоединение водорода по кратным углерод-углеродным связям называют **реакцией гидрирования**.

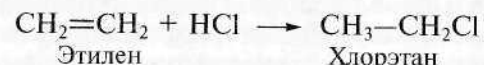
2. Галогенирование алкенов. Алкены легко присоединяют молекулы хлора и брома с разрывом двойной связи и образованием дигалогенопроизводных:



- ! Присоединение галогенов по кратным углерод-углеродным связям называют **реакцией галогенирования**.

Если газообразный этилен пропускать через раствор брома в воде, то желтая окраска бромной воды постепенно исчезает. Обесцвечивание бромной воды является качественной реакцией на непредельные соединения, в том числе на алкены.

3. Гидрогалогенирование алкенов. При взаимодействии алкенов с хлороводородом или бромоводородом образуются галогеналканы:

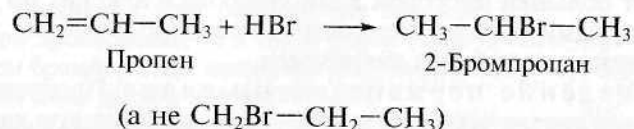


- ! Присоединение галогеноводородов по кратным углерод-углеродным связям называют **реакцией гидрогалогенирования**.

При присоединении галогеноводородов к гомологам этилена строение образующегося продукта в ряде случаев определяется **правилом Марковникова**:

|| При присоединении молекул типа HX (X = OH, галогены и т. п.) к алкенам водород преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи.

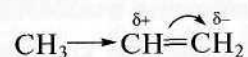
*Наиболее гидрогенизированный* — это тот атом углерода двойной связи, который содержит большее число атомов водорода. Например, при взаимодействии пропена с бромоводородом образуется 2-бромпропан:



Правило Марковникова отражает распределение электронной плотности в молекулах алкенов. π-Связь в молекулах этиленовых углеводородов очень чувствительна к влиянию заместителей sp<sup>2</sup>-гибридных атомов углерода. Если заместитель при двойной связи обладает **электронодонорным эффектом** (например, алкильный

радикал), т. е. подает на связанный с ним атом электронную пару, то электронная плотность двойной связи в ответ смещается к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

Так, алкены с несимметричным расположением двойной связи имеют следующее распределение электронной плотности:

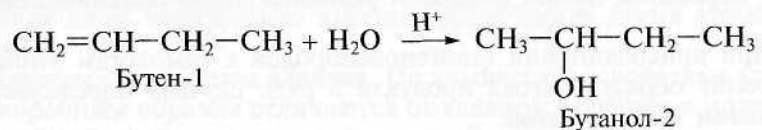


Молекула бромоводорода также полярная, причем атом водорода как менее электроотрицательного, чем бром, элемента обладает частичным положительным зарядом:



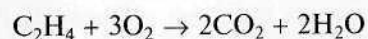
По законам электростатического взаимодействия атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи.

4. Гидратация алкенов. При взаимодействии алкенов с водой в присутствии серной или фосфорной кислот образуются спирты. Кислота в данном случае выполняет роль катализатора. Строение образующегося спирта также определяется правилом Марковникова:



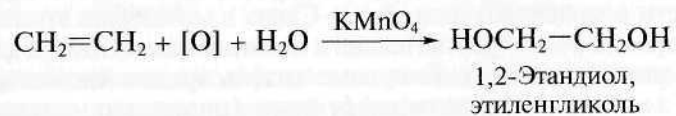
! Присоединение воды по кратным углерод-углеродным связям называют **реакцией гидратации**.

**Реакции окисления.** 1. Горение. Как и любые другие углеводороды, алкены горят с образованием углекислого газа и воды:



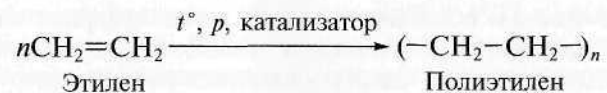
За счет большей массовой доли углерода в алкенах по сравнению с алканами пламя этиленовых углеводородов имеет красноватый оттенок, оно более светящееся.

2. Окисление перманганатом калия. Пропускание газообразного алкена через водный раствор перманганата калия при комнатной температуре приводит к обесцвечиванию раствора:



В результате реакции двойная связь разрывается, и оба атома углерода присоединяют по гидроксильной группе. Соединения такого класса называют *гликолями*. Эта реакция также является качественной на двойную углерод-углеродную связь.

**Реакция полимеризации.** При повышенных значениях температуры и давления в присутствии катализаторов двойные связи молекул алкенов разрываются и атомы углерода соединяются друг с другом с образованием длинных цепочек:



Этот чрезвычайно важный тип реакций будет рассмотрен в подразд. 11.4.

? 1. Охарактеризуйте основные промышленные и лабораторные способы получения алкенов на примере этилена.

2. Реакция дегидрирования алканов обратимая и эндотермичная. Как влияют на положение равновесия различные факторы: температура, давление, использование катализатора? Почему реакцию дегидрирования проводят при повышенной температуре, хотя это способствует смещению равновесия влево? Для чего используют катализатор, если он не оказывает влияния на положение равновесия?

3. Напишите реакции получения следующих алкенов: а) бутена-2; б) 3-метилпентена-1; в) 2-метилбутена-2 — дегидратацией и дегидрогалогенированием соответствующих исходных соединений.

4. Сколько миллилитров спиртового раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 8% (плотность 0,96 г/мл) потребуется для дегидрохлорирования 2-хлорпропана массой 7,85 г?

5. Какие типы реакций характерны для алкенов? Сравните реакционную способность парафиновых и олефиновых углеводородов.

6. Сформулируйте правило Марковникова. Приведите примеры реакций гидрогалогенирования и реакций гидратации, иллюстрирующие это правило.

7. С помощью каких реакций можно отличить алкены от алканов? Напишите уравнения этих реакций для пропена.

8. При пропускании 10 л (н.у.) смеси этана и этена через склянку с избытком бромной воды масса склянки увеличилась на 5,6 г. Рассчитайте объемные доли газов в исходной смеси.

9. Какова структурная формула этиленового углеводорода, если 11,2 г его при взаимодействии с избытком HBr превращаются в 27,4 г бромалкана с положением галогена у третичного атома углерода?

10. Сколько граммов 1,2-дихлорэтана можно получить взаимодействием этилена с хлором, полученным при действии 200 г хлороводородной кислоты с массовой долей HCl 36,5% на избыток оксида марганца(IV)?

### 11.3. Диеновые углеводороды

В молекулах углеводородов может содержаться не одна, а две или более двойных связей.

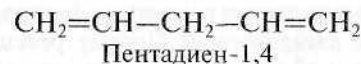
! **Алкадиенами** (или диеновыми) называют углеводороды с открытыми углеродными цепями, в молекулах которых содержатся две двойные связи.

Термин «диены» объясняется очень легко: суффикс «-ен-» указывает на наличие в углеводороде двойной углерод-углеродной связи. Следовательно, в «диенах» двойных связей две.

Диеновые углеводороды содержат на два атома водорода меньше, чем алкены. Нетрудно вывести их общую формулу:  $C_nH_{2n-2}$ .

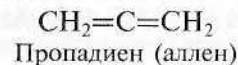
В зависимости от взаимного расположения в молекуле диена двойные связи называют изолированными, кумулированными или сопряженными.

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными связями, их называют *изолированными*.



Свойства таких углеводородов полностью аналогичны свойствам алкенов. В реакциях присоединения может участвовать либо только одна двойная связь, либо обе независимо друг от друга.

Если две двойные связи располагаются при одном атоме углерода, их называют *кумулированными*.



Свойства кумуленов значительно отличаются от свойств алкенов и в нашем курсе рассматриваться не будут.

Если двойные связи разделены в молекуле одной  $\sigma$ -связью, их называют *сопряженными*.



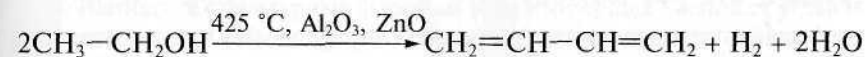
По международной номенклатуре положение двойных связей в молекуле диена указывают цифрами после названия вещества. Не забывайте о том, что цифры от названия отделяют дефисом, цифры между собой — запятой.

Наиболее важны в практическом отношении сопряженные алкадиены, строение и свойства которых рассмотрим далее.

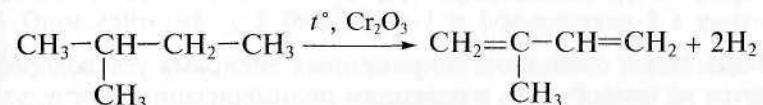
В сопряженных диенах атомы углерода, связанные двойными связями, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. За счет  $sp^2$ -гиб-

ридных орбиталей каждый из них образует три  $\sigma$ -связи с соседними атомами. Оставшиеся  $p$ -орбитали всех четырех атомов углерода перекрываются между собой и образуют единое  $\pi$ -электронное облако. В сопряженной системе  $\pi$ -электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы по всем атомам, при этом связи имеют как бы промежуточный порядок между одинарной и двойной (рис. 11.5).

Первый представитель гомологического ряда алкадиенов с сопряженными двойными связями — бутадиен-1,3 (дивинил) можно получить по реакции, предложенной в 1932 г. выдающимся советским химиком С. В. Лебедевым. Этот способ называют *реакцией Лебедева*; он заключается в дегидратации этилового спирта с одновременным дегидрированием:



В настоящее время основным промышленным способом получения диеновых углеводородов с сопряженными связями является дегидрирование алканов. Например, 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) получают из 2-метилбутана в присутствии оксида хрома(III) в качестве катализатора:



Наличие в молекуле диенов двойных связей обуславливает легкость протекания реакций присоединения, окисления и полимеризации. Особенность реакций присоединения и полимеризации состоит в том, что две сопряженные связи могут проявлять себя как единое целое. Например, при присоединении галогенов или галогеноводородов к бутадиену-1,3 наряду с продуктом 1,2-присоединения (по одной  $C=C$  связи) образуется продукт 1,4-присоединения (по концам сопряженной системы) с образованием новой двойной связи между центральными атомами углерода:

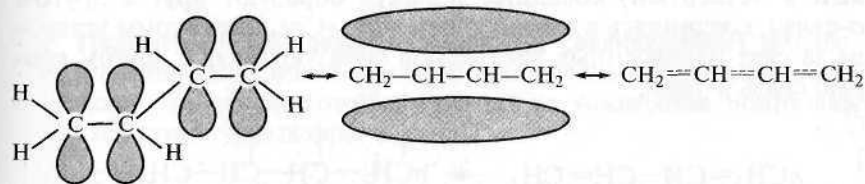
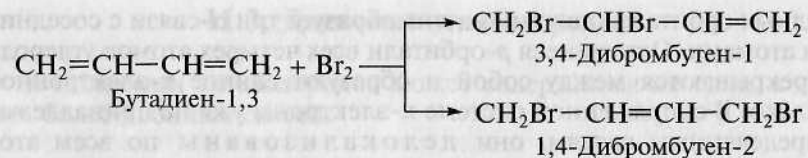
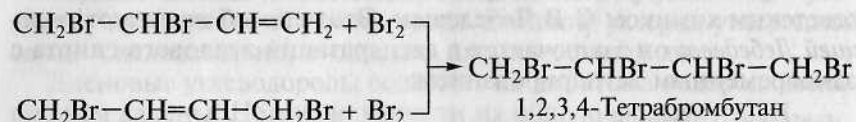


Рис. 11.5. Делокализация  $\pi$ -электронов в системе сопряженных двойных связей бутадиена-1,3

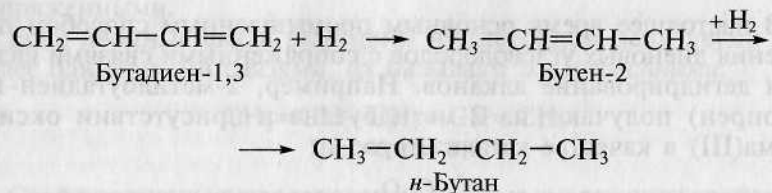


При прочих равных условиях реакция протекает преимущественно как 1,4-присоединение.

В молекулах образующихся дигалогенпроизводных остается двойная связь, способная присоединить вторую молекулу брома:



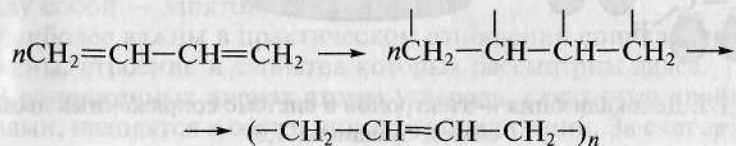
Аналогично протекают реакции гидрирования алкадиенов:



Важнейшим свойством сопряженных диеновых углеводородов является их способность к реакциям полимеризации, в результате которых получают синтетические каучуки. Например, при полимеризации бутадиена образуется полимерный продукт, называемый *бутадиеновым каучуком*:



Следует обратить внимание, что процесс полимеризации протекает как 1,4-присоединение. Упрощенно течение реакции можно представить таким образом. Под действием внешних условий (нагревание, специальные реагенты) двойные углерод-углеродные связи разрываются, каждый из четырех атомов углерода приобретает неспаренный электрон. Крайние атомы углерода (первый и четвертый) соседних молекул образуют друг с другом  $\sigma$ -связи, соединяясь в длинную цепочку. «Средние» атомы углерода за счет неспаренных электронов образуют друг с другом вторую связь  $\pi$ -типа:



Реакции полимеризации и образующиеся в их результате продукты представляют особый интерес; они подробно будут рассмотрены в подразд. 11.4.

- ?** 1. Какие углеводороды называют алкадиенами? Приведите классификацию диенов в зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле.
2. Расскажите об электронном и пространственном строении бутадиена-1,3. В чем особенность строения диенов с сопряженными двойными связями?
3. В чем особенность реакций присоединения с участием диеновых углеводородов? Напишите уравнения реакций (по первой и второй ступеням) пентадиена-1,3 с избытком брома и водорода в присутствии катализатора.
4. Напишите структурные формулы всех изомерных диеновых углеводородов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$  (в том числе геометрических изомеров). Назовите все вещества согласно международной номенклатуре, укажите тип гибридизации каждого атома углерода.
5. Сколько литров этилового спирта, массовая доля воды в котором составляет 4% ( $\rho = 0,80$  г/мл), потребуется для получения 4320 кг бутадиена-1,3 по способу Лебедева при выходе продукта 92%?
6. При взаимодействии 5,4 г бутадиена-1,3 с 2,016 л хлороводорода образовалась смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 1:9. Определите массу 3-хлорбутена-1 и 1-хлорбутена-2 в конечной смеси.

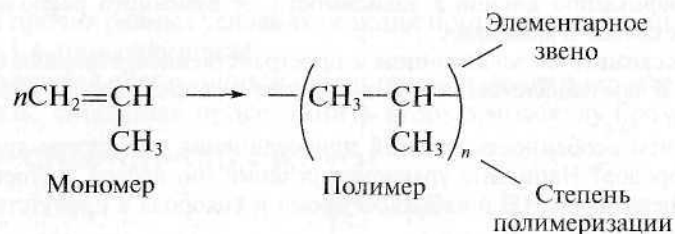
## 11.4. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений

Первые синтетические полимеры были получены случайно. По мере изучения процесса полимеризации и свойств образующихся продуктов эти исследования становились все более систематическими. В настоящее время нашу жизнь невозможно представить без полимеров. Они всё в большей степени вытесняют из нашего быта природные материалы, поскольку обладают уникальными и самыми разноплановыми свойствами, сравнительно дешевы, легко обрабатываются, многие подлежат вторичной переработке.

- !** Полимерами (высокомолекулярными соединениями) называют вещества с очень высокой относительной молекулярной массой, молекулы которых состоят из множества повторяющихся структурных фрагментов.

\* Повторяющийся фрагмент полимерной цепи называют *элементарным* (или *структурным*) *звеном* полимера, а число элементарных звеньев в цепи — *степенью полимеризации* ( $n$ ).

Поскольку степень полимеризации для разных молекул не является постоянной, говорят о ее среднем значении для полимера в целом и, следовательно, средней молекулярной массе. Полимеры получают из исходных низкомолекулярных веществ — *мономеров*:



\* Если в результате превращения мономера в полимер не выделяются никакие побочные вещества, реакцию называют *полимеризацией*; если образуются побочные низкомолекулярные продукты (вода, галогеноводороды, аммиак) — *поликонденсацией*.

В зависимости от строения цепи полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и сетчатые (сшитые) (рис. 11.6). *Линейные* и в некоторых случаях *разветвленные* полимеры способны образовывать нитевидные волокна и пленки; они эластичны, имеют относительно невысокие температуры плавления, иногда растворяются в различных растворителях. В *сетчатых (сшитых)* полимерах отдельные углеродные цепи связаны (сшиты) поперечными связями, и вещество представляет собой как бы единую гигантскую молекулу. Примером линейного полимера является полиэтилен, разветвленного — крахмал, сетчатого — фенолформальдегидные смолы, с которыми вы познакомитесь в гл. 16, 18.

Свойство полимера изменять свою форму в нагретом состоянии и сохранять ее при охлаждении называют *термопластичностью*. Если полимер при нагревании теряет свою пластичность, становится твердым и последующей обработке уже не поддается, его называют *терморективным*.

Ниже приведены свойства некоторых наиболее важных полимеров, которые получают из алкенов и диенов.

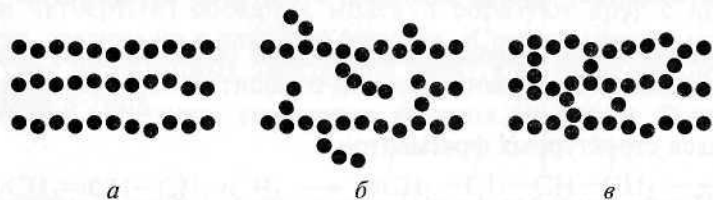


Рис. 11.6. Строение линейного (а), разветвленного (б) и сетчатого (в) полимера

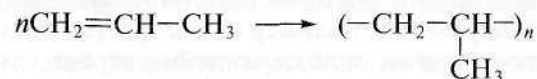
**Полиэтилен.** Один из первых синтетических полимеров — полиэтилен — был синтезирован в 1933 г. американскими исследователями Э. Фоссетом и Р. Гиббсоном. Он представляет собой прозрачный в тонком слое термопластичный материал, получаемый полимеризацией этилена:



В зависимости от условий получения молекулярная масса полимера может составлять от 20 тыс. до нескольких миллионов. Это отражается на физических свойствах полиэтилена. Он может представлять собой вязкую жидкость, используемую для смазки трущихся деталей. Эластичный полиэтилен — незаменимый материал для изготовления водо- и газонепроницаемых пленок, бытовых предметов, упаковочных материалов, изоляции проводов. Поскольку эластичный полиэтилен получают полимеризацией этилена при высоком давлении, его так и называют — полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Из-за сильной разветвленности молекул этот материал имеет небольшую механическую прочность.

Новые перспективы использования полиэтилена появились в 1953 г. с открытием немецким ученым К. Циглером особых катализаторов процесса полимеризации — металлоорганических соединений. К. Циглер установил, что в присутствии очень малых количеств  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (триэтилалюминий) полимеризация протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении. При этом получают полимер молекулярной массой несколько миллионов, большой плотностью за счет компактной упаковки практически линейных молекул и очень высокой механической прочностью. Такой продукт стали называть полиэтиленом низкого давления (ПЭНД). Твердый полиэтилен идет на изготовление химической посуды, труб, различных предметов домашнего обихода. Многие потребительские свойства полиэтилена обусловлены его химической инертностью: он не реагирует с горячими концентрированными кислотами и щелочами, с трудом окисляется.

**Полипропилен.** Следующим логическим шагом в изучении полимеров стала попытка полимеризации пропилена. Впервые это удалось сделать в 1954 г. итальянскому ученому Д. Натта с применением катализатора Циглера. Д. Натта модифицировал катализатор таким образом, что полимерные цепочки стали «расти» с его поверхности, как волосы:

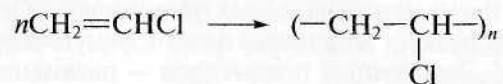


Полипропилен более ценен; обладает кристаллической структурой. Он тверд и прочен, из него изготавливают трубы, пленки,

химическое оборудование, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий, детские игрушки. Однако можно синтезировать полипропилен мягкий и гибкий; он идет на изготовление водостойких покрытий, кровельных материалов.

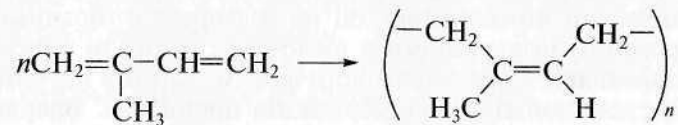
За выдающийся вклад в развитие химии полимерных материалов К. Циглер и Д. Натта в 1963 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.

**Поливинилхлорид и политетрафторэтилен.** Галогенопроизводные алкенов образуют очень ценные полимеры — поливинилхлорид (ПВХ) и политетрафторэтилен (тефлон):



Эти линейные полимеры отличает исключительная химическая устойчивость. Поливинилхлорид используют для изготовления электроизоляционных материалов, трубок, пленок, искусственной кожи. Тефлон более устойчив, чем платина и золото; он устойчив в интервале температуры от  $-250$  до  $+260$  °С, не горит, отличный диэлектрик, имеет очень низкий коэффициент трения, не хрупок. Из него изготавливают детали химических аппаратов, втулки, шайбы, детали машин.

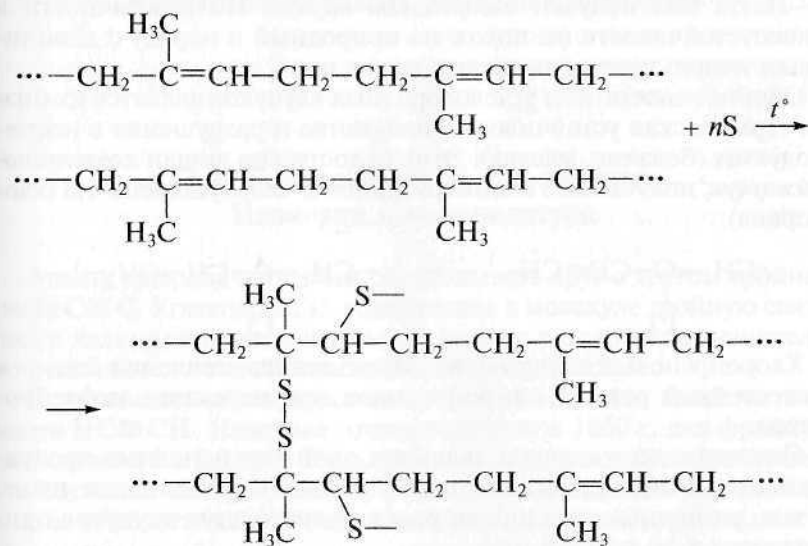
**Натуральный каучук.** *Каучуками* называют продукты полимеризации диеновых углеводородов и их производных. *Природный*, или *натуральный*, каучук получают из млечного сока (*латекса*) каучконосных растений, например *гевеи*. Химический анализ показал, что элементарным звеном этого линейного полимера является продукт 1,4-присоединения молекул изопрена; практически все звенья имеют *цис*-расположение заместителей при двойной связи:



Каучуки относят к полимерам, называемым *эластомерами*. Такие материалы обладают *эластичностью*, т.е. способностью обратно изменять форму под действием силы. Применение каучука связано также с другим его качеством — непроницаемостью для воды и газов. Однако этот полимер очень чувствителен к высоким и низким температурам: при охлаждении теряет свою эластичность и становится хрупким, при нагревании размягчается.

Этот недостаток устраняется с помощью процесса, называемого *вулканизацией*. Он заключается в нагревании каучука с серой, при

этом отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счет образования *дисульфидных мостиков*:



Продукт частичной вулканизации каучука называют *резиной*. Она имеет сетчатую структуру и менее эластична, чем каучук, но обладает значительно большей прочностью. При увеличении количества серы продукт вулканизации (*эбонит*) полностью теряет эластичность. Эбонит является хорошим диэлектриком, из него изготавливают детали электрической аппаратуры.

**Синтетические каучуки.** Потребности промышленности в каучуке значительно превосходят возможности природных источников. Первый синтетический каучук был получен в СССР под руководством академика С. В. Лебедева в 1932 г. Радиальной полимеризацией бутадиена-1,3 в присутствии металлического натрия осуществлен синтез каучука, получившего название *бутадиенового*:



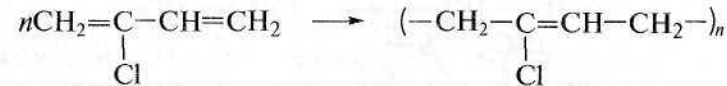
Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук. В его цепи *цис*- и *транс*-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, при этом образуется полимер с разветвленной структурой.

В 1950-х гг. была разработана технология производства из бутадиена синтетического каучука, имеющего линейную структуру, и по износоустойчивости и эластичности превосходящего натуральный. Этот каучук назвали *дивиниловый*.

## АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Попытки получить синтетический аналог натурального каучука увенчались успехом. С использованием катализаторов Циглера—Натта был получен *изопреновый каучук*. По эластичности и износоустойчивости он похож на природный и наряду с дивиниловым используется для производства шин.

Общим недостатком углеводородных каучуков является их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензине, маслах). Этим недостатком лишен *хлоропреновый каучук*, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена):



Хлоропреновый каучук используют для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов при перекачке нефтепродуктов.

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности; из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий; мировое производство каучуков приближается к 10 млн т в год.

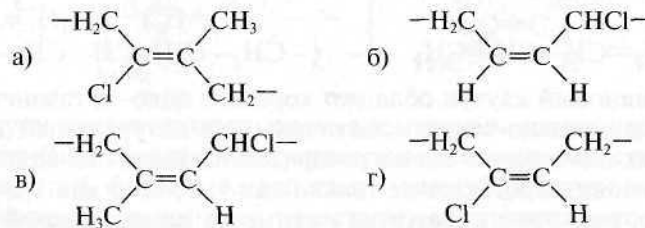
1. Дайте определения понятиям: полимер, мономер, полимеризация, элементарное звено, степень полимеризации, стереореглярность, терморективность, термопластичность.

2. Средняя относительная молекулярная масса образца полипропилена равна 420 000. Определите среднюю степень полимеризации этого вещества.

3. В природе существует полимер *гуттаперча*, элементарным звеном которого является *транс*-изопреновый фрагмент. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена с образованием гуттаперчи.

4. Какой процесс называют вулканизацией каучука? Какие продукты при этом получают?

5. Укажите элементарное звено хлоропренового каучука:



Напишите уравнение реакции полимеризации хлоропрена.

6. Сколько килограммов 2-метилбутана необходимо подвергнуть каталитическому гидрированию для получения 1 т синтетического каучука, если массовая доля выхода на стадии гидрирования составляет 60%, в процессе полимеризации — 95%?

12.1. Гомологический ряд алкинов.  
Изомерия и номенклатура

Атомы углерода способны образовывать друг с другом тройные связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь, также являются ненасыщенными, однако их свойства значительно отличаются от свойств алкенов и алкадиенов.

Простейшим углеводородом с тройной связью является *ацетилен*  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Название этому веществу в 1860 г. дал французский химик М. Бертло. Он же первым высказал предположение, что ацетилен подобно метану и ацетилену является родоначальником гомологического ряда ацетиленовых углеводородов.

! **Алкинами** (ацетиленовыми) называют углеводороды с открытыми углеродными цепями, содержащие в молекуле одну тройную углерод-углеродную связь.

**Электронное и пространственное строение молекулы ацетилена.**

Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Гибридизации подвержены одна *s*- и одна *p*-орбиталь, при этом образуются две новые *sp*-гибридные орбитали (рис. 12.1), а две *p*-орбитали остаются без изменения.

В результате атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации имеет четыре орбитали: две гибридные *sp*-орбитали и две негибридизованные *p*-орбитали. На каждой из них имеется по одному неспаренному электрону. В результате взаимного отталкивания неспаренных электронов орбитали располагаются в пространстве следующим образом: оси *sp*-орбиталей совпадают (т.е. угол между ними составляет  $180^\circ$ ); оси *p*-орбиталей взаимно перпендикулярны и перпендикулярны оси *sp*-орбиталей.  $\sigma$ -Связи в молекуле ацетилена образованы за счет взаимного перекрывания *s*-орбиталей

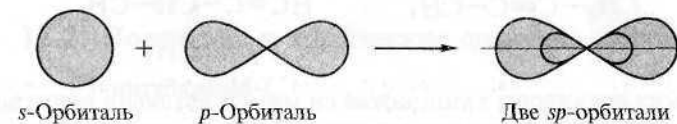


Рис. 12.1. Образование *sp*-гибридных орбиталей атома углерода

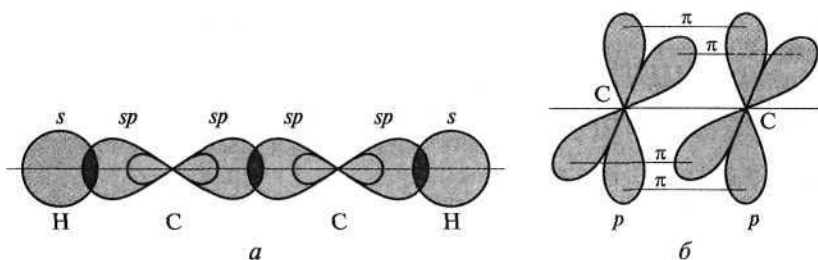


Рис. 12.2. Образование  $\sigma$ -связей (а) и  $\pi$ -связей (б) в молекуле ацетилена

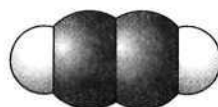


Рис. 12.3. Модель молекулы ацетилена

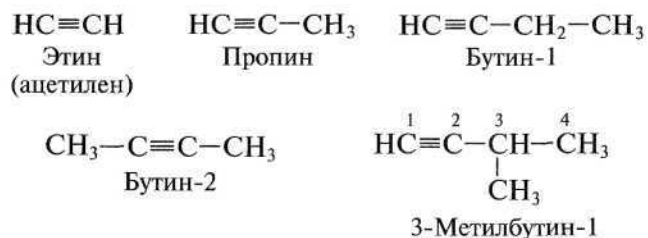
атомов водорода и  $sp$ -орбиталей атомов углерода. Кроме того, атомы углерода образуют друг с другом еще две  $\pi$ -связи за счет бокового перекрывания  $p$ -орбиталей (рис. 12.2).

Таким образом, молекула ацетилена *линейная*, т. е. центры ядер всех четырех атомов лежат на одной прямой (рис. 12.3). Длина тройной связи меньше, чем двойной, и составляет всего 0,120 нм.

Линейное строение молекул алкинов относительно тройной связи исключает возможность геометрической изомерии.

**Гомологический ряд, изомерия и номенклатура алкинов.** Ацетилен является первым представителем гомологического ряда алкинов, или ацетиленовых углеводородов. Общая формула углеводородов этого класса  $C_nH_{2n-2}$ , т. е. точно такая, как и у алкадиенов. Таким образом, ацетиленовые и диеновые углеводороды являются межклассовыми изомерами.

Для алкинов характерна изомерия углеродного скелета и положения тройной связи. Изомерия начинается с третьего члена гомологического ряда бутина  $C_4H_6$ , для которого возможны два изомера: бутин-1 и бутин-2. Простейшим алкином с разветвленным углеродным скелетом является 3-метилбутин-1  $C_5H_8$ :



Международные названия алкинов строят аналогично названиям алкенов. Самая длинная цепь должна обязательно включать

тройную связь и нумеруется с того конца, к которому она ближе. Основой служит название алкана с тем же числом углеродных атомов, что и в пронумерованной цепи, при этом суффикс «-ан-» изменяют на «-ин-». Для этина более широко распространено *тривиальное* (исторически сложившееся) название ацетилен, пропин часто называют метилацетиленом.

**Физические свойства алкинов.** При обычных условиях алкины от  $C_2H_2$  до  $C_4H_6$  являются газами, от  $C_5H_8$  до  $C_{16}H_{30}$  — жидкостями, начиная с  $C_{17}H_{32}$  — твердыми веществами. Температуры кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Чистый ацетилен практически лишен запаха. Ацетилен и его газообразные гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

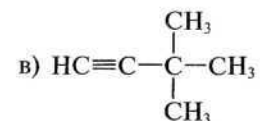
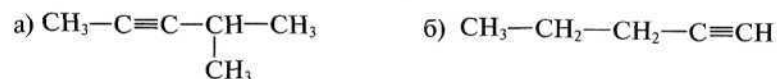
**?** 1. Какие углеводороды называют алкинами? Какова их общая формула? На примере ацетиленовых углеводородов дайте определение понятия «межклассовая изомерия».

2. Опишите электронное и пространственное строение молекулы ацетилена. За счет перекрывания каких орбиталей образованы связи между атомами углерода? Сравните длину тройной связи с длиной двойной и одинарной связей.

3. Сравните типы изомерии, характерные для предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. С чем связано отсутствие у алкинов геометрической изомерии?

4. Укажите тип гибридизации каждого атома углерода в 3-метилбутине-1.

5. Назовите согласно международной номенклатуре следующие углеводороды:



6. Напишите структурные формулы следующих алкинов: а) бутин-1; б) пентин-2; в) 4,4-диметилпентин-2; г) 2,2,5-триметилгексин-3.

7. Напишите структурные формулы двух алкадиенов, изомерных гексину. Назовите эти вещества.

## 12.2. Получение и химические свойства алкинов

Ацетилен является одним из важнейших продуктов химической промышленности, поскольку на его основе получают практически важные соединения: кислородсодержащие вещества различ-



ных классов, растворители, мономеры для производства пластмасс и каучуков.

**Промышленные и лабораторные способы получения ацетилена.**

1. Основным промышленным способом получения ацетилена является пиролиз метана:



При температуре 1500 °С ацетилен является промежуточным продуктом разложения метана до углерода и водорода, поэтому основной технологический прием заключается в быстром выводе ацетилена из сферы реакции и его охлаждении (рис. 12.4).

2. Получение ацетилена путем разложения карбида кальция широко используют как в промышленности, так и в технике и лабораторной практике. При взаимодействии карбида кальция с водой происходит бурное выделение газа:



3. Ацетилен и его гомологи в лаборатории можно получить дегидрогалогенированием дигалогеналканов. Тройная связь образуется путем отщепления двух молекул галогеноводорода от дигало-

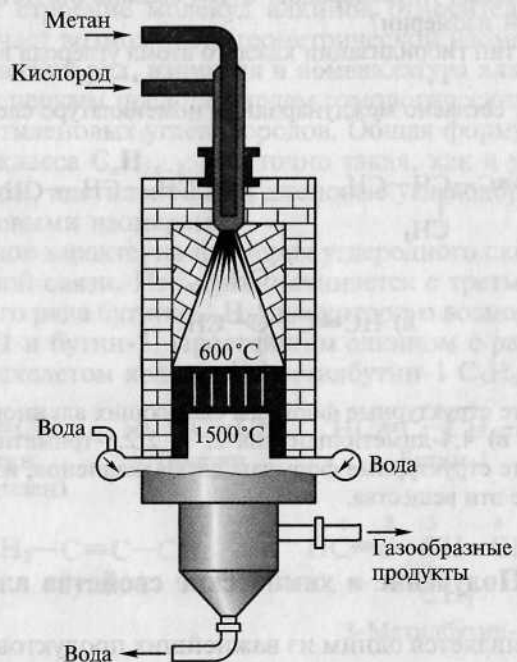
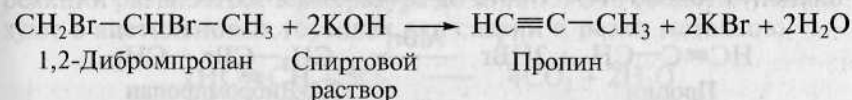
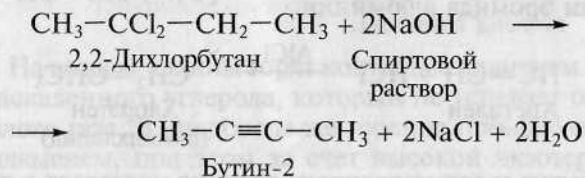


Рис. 12.4. Получение ацетилена окислительным пиролизом метана

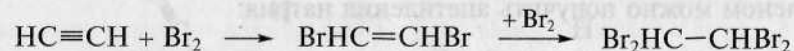
геналканов под действием спиртового раствора щелочи. В качестве исходных веществ берут дихлор- или дибромалканы, содержащие атомы галогена у одного или у соседних атомов углерода:



**Химические свойства ацетиленовых углеводородов.** Особенности химических свойств алкинов связаны, прежде всего, с наличием в молекуле тройной связи. Для представителей этого гомологического ряда характерны реакции присоединения, реакции замещения атома водорода при *sp*-гибридном атоме углерода, реакции окисления.

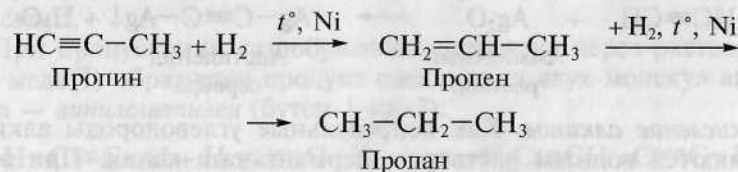
**Реакции присоединения.** Типичной реакцией для ацетилена и его гомологов является присоединение по кратной связи. Так же как для диеновых углеводородов, реакции присоединения алкинов протекают в две стадии, т.е. ступенчато. На первой стадии тройная связь превращается в двойную, на второй — происходит присоединение по двойной связи.

1. **Галогенирование.** Присоединение к ацетиленовым углеводородам хлора или брома позволяет получить на первой стадии галогенпроизводное с двойной связью, на второй стадии — продукт предельного характера. Например, при взаимодействии ацетилена с бромом образующийся на первой стадии 1,2-диброметен при избытке галогена превращается в 1,1,2,2-тетрабромэтан:

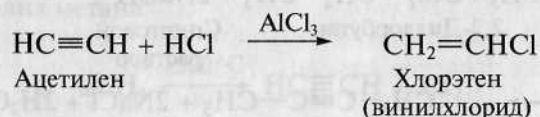


Таким образом, алкины, так же как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

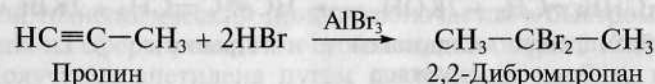
2. **Гидрирование.** При повышенной температуре в присутствии катализаторов алкины присоединяют водород. Реакция также проходит в две стадии:



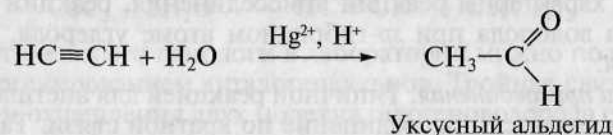
3. Гидрогалогенирование. В отличие от гидрогалогенирования этиленовых углеводородов галогеноводороды присоединяются по тройной связи алкина в присутствии катализатора — хлорида или бромида алюминия:



При избытке галогеноводорода реакция протекает в две стадии:



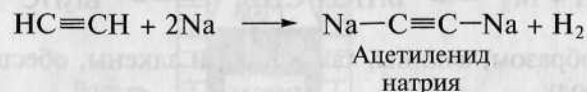
4. Гидратация. Важное значение для получения кислородсодержащих соединений имеет реакция присоединения воды. Она протекает в кислой среде в присутствии солей ртути(II):



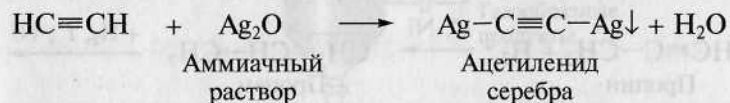
Соли ртути в качестве катализатора процесса гидратации алкинов были впервые использованы выдающимся русским химиком М.Г.Кучеровым в 1881 г., с тех пор эта реакция носит название *реакции Кучерова*.

**Кислотные свойства алкинов.** Атом водорода ацетилена и его гомологов, содержащих тройную связь на конце молекулы, довольно подвижен. Он может замещаться на металл, что обуславливает кислотные свойства алкинов. Продукты замещения можно отнести к классу солей; их называют *ацетилендами*.

При взаимодействии металлического натрия со сжиженным ацетиленом можно получить ацетиленид натрия:



Ацетиленид серебра может быть легко получен при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра:

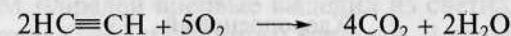


**Окисление алкинов.** Как непредельные углеводороды алкины окисляются водным раствором перманганата калия. При этом

происходит исчезновение характерной окраски раствора перманганата:

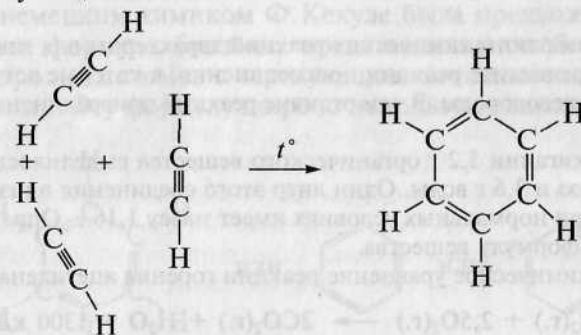


**Горение.** На воздухе алкины горят коптящим пламенем. Копоть — частицы раскаленного углерода, который не успевает окислиться до углекислого газа. В кислороде же горение происходит бледно-голубым пламенем, при этом за счет высокой экзотермичности реакции развивается температура до 3100 °С. Это свойство используют в ацетиленовых горелках для сварки и резки металлов:



**Полимеризация алкинов.** Многие свойства ацетиленовых углеводородов напоминают свойства олефинов, однако последние более активны. Та же тенденция наблюдается и в реакциях полимеризации. Очень длинные цепи молекулы ацетилена образуют с трудом, а вот несколько молекул ацетилена соединяются друг с другом относительно легко.

Впервые подобную реакцию в 1866 г. осуществил М.Бертло. При нагревании ацетилена до 600 °С ему удалось получить небольшое количество вещества молекулярной формулы C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — *бензола*. Судя по составу, продукт представляет собой соединение трех молекул ацетилена:



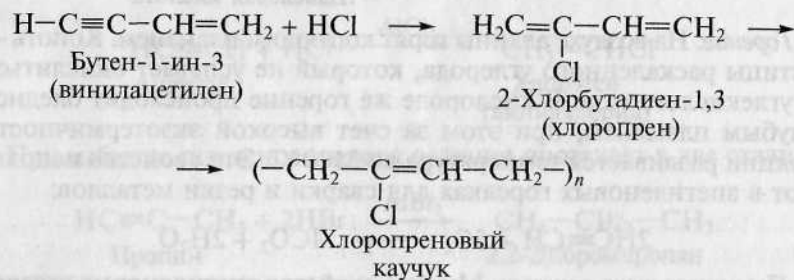
Спустя 60 лет русский химик Н.Д.Зелинский обнаружил, что катализатором данной реакции является углерод (активированный уголь). Даже при более низкой температуре в присутствии катализатора скорость реакции значительно возрастала; выход бензола увеличивался до 90 %. С тех пор эта реакция носит имя Н.Д.Зелинского.

При пропускании газообразного ацетилена через раствор солей меди(I) образуется продукт соединения двух молекул ацетилена — *винилацетилен* (бутен-1-ин-3):



## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Получение винилацетилена совершило революцию в промышленности синтетического каучука. В 1932 г. была разработана технология получения 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена), а два года спустя на его основе — *хлоропренового каучука*:



Хлоропреновый каучук обладает высокой термической устойчивостью, не набухает в нефтепродуктах, поэтому его широко используют для изготовления бензостойкой и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов.

**Применение алкинов.** Ацетилен широко применяют в органическом синтезе. Он является одним из исходных веществ в производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида, других полимеров. Из ацетилена получают уксусный альдегид и уксусную кислоту, органические растворители. Ацетилен используют в технике для сварки и резки металлов.

**?** 1. Какие типы химических реакций характерны для алкинов?  
2. Перечислите реакции присоединения, в которые вступают ацетиленовые углеводороды. В чем отличие реакций присоединения алкинов и алкенов?

3. При сжигании 5,2 г органического вещества выделилось 8,96 л углекислого газа и 3,6 г воды. Один литр этого соединения в газообразном состоянии при нормальных условиях имеет массу 1,16 г. Определите молекулярную формулу вещества.

4. Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена имеет вид



Какое количество теплоты выделится при сгорании 33,6 л; 0,2 моля и 6,5 г ацетилена? Сколько литров ацетилена (н.у.) было сожжено, если при этом выделилось 650 кДж теплоты?

5. Сколько граммов раствора брома в тетрахлорметане с массовой долей  $\text{Br}_2$  8 % может обесцветить ацетилен, полученный из 20 г технического карбида кальция, содержащего 16 % примесей?

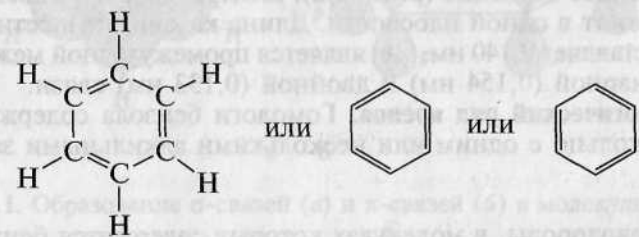
6. Определите массу уксусного альдегида, полученного из 100 л ацетилена (н.у.) с выходом 80 % от теоретического.

### 13.1. Гомологический ряд аренов. Изомерия и номенклатура

В 1825 г. М. Фарадей впервые выделил из светильного газа 3 г вещества состава  $\text{C}_6\text{H}_6$ , названного *бензолом*. В дальнейшем выяснилось, что многие известные соединения являются производными бензола и могут быть превращены в него. С тех пор бензол и его производные стали называть *ароматическими соединениями*. Происхождение названия объясняется тем, что среди производных бензола много приятно пахнущих веществ, например всем известный ванилин, используемый в кулинарии.

Состав молекулы бензола указывает на его значительный непредельный характер. Однако химические свойства бензола резко отличаются от свойств углеводородов с двойными и тройными связями. Каково же строение молекулы этого вещества?

**Электронное и пространственное строение молекулы бензола.** В 1865 г. немецким химиком Ф. Кекуле была предложена первая структурная формула бензола, представлявшая собой цикл из шести углеродных атомов с чередующимися одинарными и двойными связями. Эту формулу широко используют химики и сейчас:



Она верно отражает равноценность всех атомов углерода и водорода в молекуле бензола, но не объясняет ряда его специфических свойств. Эти особенности удалось обосновать только после разработки современной теории химических связей.

Каковы же современные представления о строении молекулы бензола? Все шесть атомов углерода в бензоле находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. За счет двух гибридных  $sp^2$ -орбиталей каждый атом образует  $\sigma$ -связи с двумя соседними углеродными атомами, за счет третьей  $sp^2$ -орбитали —  $\sigma$ -связь с атомом водорода.



Фридрих Август Кекуле  
(1829—1896)

У каждого углеродного атома цикла остается по одной негибризованной  $p$ -орбитали. Оси этих орбиталей параллельны, и каждая из них перекрывается с двумя соседними, образуя единые электронные облака над и под плоскостью кольца.

Таким образом, нельзя говорить о чередовании одинарных и двойных связей в цикле,  $\pi$ -электронные облака *делокализованы* по всему кольцу и обеспечивают *равноценность всех связей С—С*. Они являются *полупроводниками* или, как говорят, носят *ароматический характер* (рис. 13.1).

С учетом равноценности углерод-углеродных связей в молекуле бензола его формулу принято изображать в виде правильного шестиугольника со вписанной окружностью, символизирующей делокализацию электронной плотности:



Атомы водорода можно не изображать, подразумевая их наличие и четырехвалентное состояние углерода.

Электронное строение молекулы бензола обуславливает его пространственное строение (рис. 13.2). Центры ядер всех двенадцати атомов лежат в одной плоскости. Длина каждой из шести связей С—С составляет 0,140 нм, т.е. является промежуточной между длиной одинарной (0,154 нм) и двойной (0,133 нм) связи.

**Гомологический ряд аренов.** Гомологи бензола содержат бензольное кольцо с одним или несколькими алкильными заместителями.

- ! Углеводороды, в молекулах которых содержится бензольное
- кольцо, называют **ароматическими углеводородами**, или **аренами**.

Следующим за бензолом ароматическим углеводородом гомологического ряда аренов является метилбензол, тривиальное название которого *толуол*. Его молекулярная формула  $C_7H_8$ . Молекулу толуола можно представить как радикал бензола состава  $C_6H_5$  (его называют *фенилом*), связанный с метильной группой  $CH_3$ . Эту особенность строения отражает сокращенная структурная

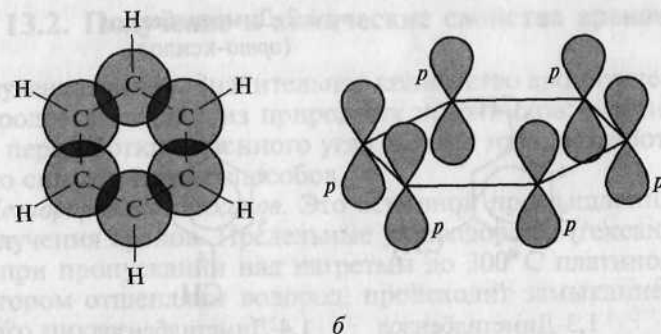
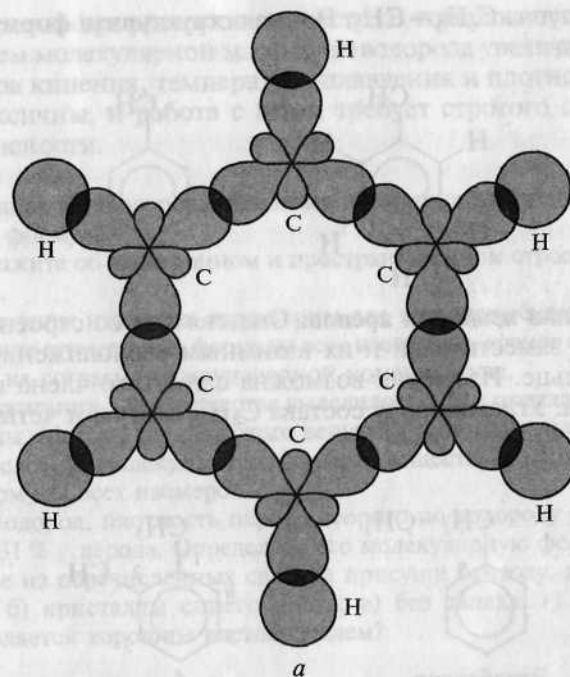


Рис. 13.1. Образование  $\sigma$ -связей (а) и  $\pi$ -связей (б) в молекуле бензола

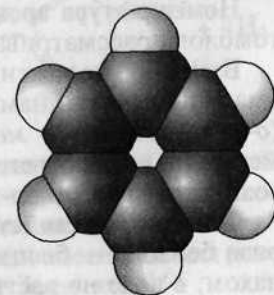
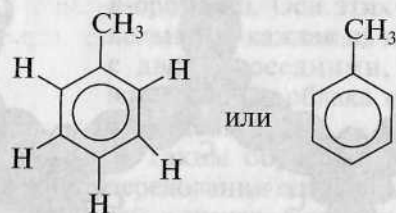
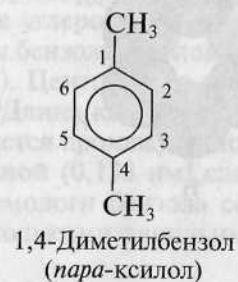
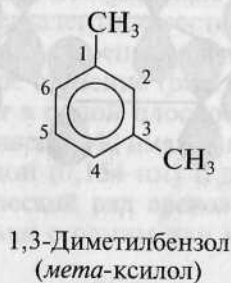
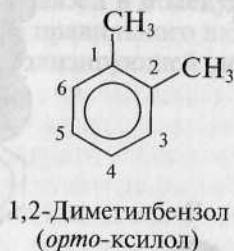
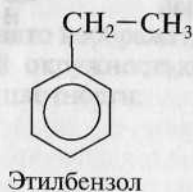


Рис. 13.2. Модель молекулы бензола

формула толуола  $C_6H_5-CH_3$ . Полная структурная формула толуола имеет вид



**Структурная изомерия аренов.** Она связана со строением углеводородных заместителей и их взаимным расположением в бензольном кольце. Изомерия возможна с третьего члена гомологического ряда. Углеводороду состава  $C_8H_{10}$  отвечают четыре соединения:



**Номенклатура аренов.** В основе названия аренов — бензол; все гомологи рассматривают как его производные.

Взаимное положение двух заместителей удобно обозначать специальными терминами. Так, 1,2-изомер называют орто-изомером (*o*-); 1,3-изомер — мета-изомером (*m*-); 1,4-изомер — пара-изомером (*p*-). В соответствии с этим изомерные формы диметилбензола называют: орто-ксилол, мета-ксилол и пара-ксилол.

**Физические свойства аренов.** Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные летучие жидкости с характерным запахом; в воде не растворяются, однако сами являются хорошими

растворителями органических веществ. В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы углеводорода увеличиваются его температура кипения, температура плавления и плотность. Арены весьма токсичны, и работа с ними требует строгого соблюдения мер безопасности.

1. Какие углеводороды называют ароматическими? Какова их общая формула?  
2. Расскажите об электронном и пространственном строении молекулы бензола.

3. Какие типы изомерии характерны для ароматических углеводородов? Составьте структурные формулы всех изомерных аренов состава  $C_9H_{12}$  и назовите их согласно международной номенклатуре.

4. При сжигании 1,06 г вещества выделилось 3,52 г оксида углерода(IV) и 0,90 г воды. Масса 1 л паров этого вещества при нормальных условиях 4,73 г. Определите молекулярную формулу вещества и напишите структурные формулы всех изомеров.

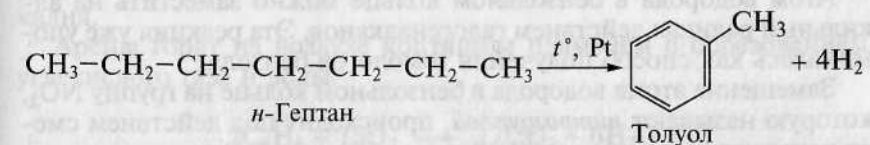
5. Углеводород, плотность паров которого по водороду равна 39, содержит 92,31 % углерода. Определите его молекулярную формулу.

6. Какие из перечисленных свойств присущи бензолу: а) бесцветная жидкость; б) кристаллы синего цвета; в) без запаха; г) растворим в воде; д) является хорошим растворителем?

### 13.2. Получение и химические свойства аренов

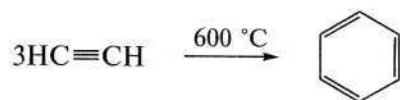
**Получение аренов.** Значительное количество ароматических углеводородов выделяют из природных источников: нефти и продуктов переработки каменного угля. Кроме того, разработано несколько синтетических способов.

1. **Дегидрирование алканов.** Это основной промышленный способ получения аренов. Предельные углеводороды (гексан, гептан и др.) при пропускании над нагретым до  $300^\circ C$  платиновым катализатором отщепляют водород, происходит замыкание шестичленного цикла:

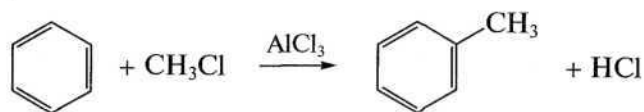


В качестве катализатора можно использовать более дешевый оксид хрома(III). Таким способом получают первые представители гомологического ряда аренов: бензол, толуол, ксилолы.

2. **Тримеризация ацетилена.** При пропускании ацетилена над раскаленным углем образуется бензол (реакция Зелинского):



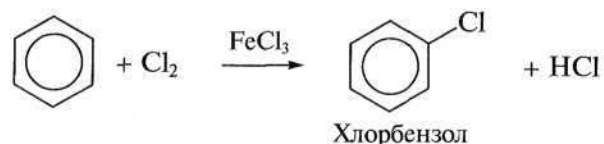
3. *Алкилирование бензола.* Получить гомологи бензола можно из самого бензола действием галогеналканов в присутствии галогенида алюминия. Например, при взаимодействии бензола с хлорметаном атом водорода замещается на метильную группу, образуется толуол:



**Химические свойства аренов.** Бензол и его гомологи существенно отличаются по химическим свойствам как от предельных, так и от непредельных углеводородов. Характерной чертой непредельных углеводородов является их склонность к реакциям присоединения и окисления. Арены же с трудом окисляются и восстанавливаются. Будучи формально ненасыщенными соединениями они не склонны к присоединению; характерными для них являются реакции замещения.

1. *Реакции замещения.* Важнейшими реакциями замещения аренов являются галогенирование, алкилирование, нитрование.

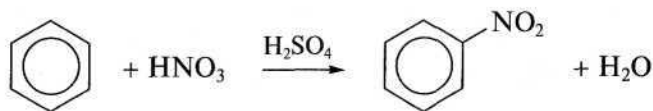
Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом с образованием моногалогензамещенных производных (реакция галогенирования):



Реакция протекает в присутствии катализаторов — безводных галогенидов алюминия, железа(III) или цинка.

Атом водорода в бензольном кольце можно заместить на алкильный радикал действием галогеналканов. Эта реакция уже упоминалась как способ получения гомологов бензола.

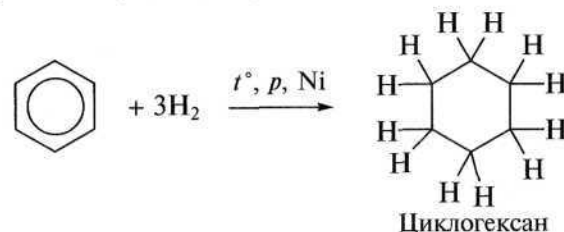
Замещение атома водорода в бензольном кольце на группу  $\text{NO}_2$ , которую называют *нитрогруппой*, происходит под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот. Это реакция нитрования бензола:



Образующийся продукт называют *нитробензолом*.

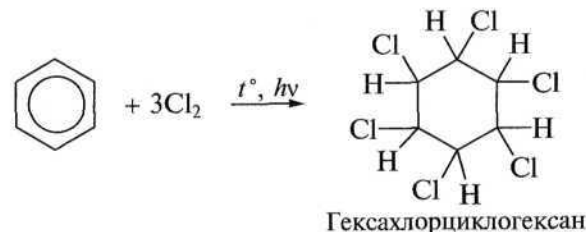
2. *Реакции присоединения.* Как уже было сказано, реакции присоединения для бензола и его гомологов протекают с трудом в жестких условиях.

Присоединение водорода к аренам происходит при повышенных значениях температуры, давления в присутствии катализаторов гидрирования (Ni, Pt, Pd):



В результате образуется циклический углеводород, не содержащий характерной для бензола шестизлектронной системы, — *циклогексан*  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Присоединение хлора к бензолу протекает при облучении реагентов ультрафиолетовым светом. Образуется продукт состава  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  — *гексахлорциклогексан* (*гексахлоран*); его раньше применяли в сельском хозяйстве для борьбы с саранчой и клещами:

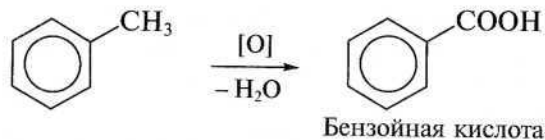


3. *Реакции окисления.* Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей. Бензол при обычных условиях не окисляется кислородом воздуха, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия.

Арены горят на воздухе коптящим пламенем с образованием углекислого газа и воды:



Толуол в отличие от бензола при нагревании окисляется водным раствором перманганата калия. Ароматическое кольцо при этом не затрагивается, окислению подвергается метильный заместитель. В качестве продукта реакции образуется *бензойная кислота*:



4. Реакции дегидрирования. Одно из важнейших производных бензола — винилбензол, или стирол, — получают каталитическим дегидрированием этилбензола:



Стирол является исходным веществом (мономером) для получения важного полимера — полистирола:



Полистирол идет на изготовление пленок, нитей, декоративно-отделочных материалов, игрушек, одноразовой посуды, упаковки. Совместной полимеризацией стирола и бутадиена получают бутадиенстирольный каучук, из которого изготавливают резиновую обувь, автомобильные шины, искусственную кожу.

**Применение аренов.** Бензол является ценным сырьем химической промышленности. Из него получают фенол, анилин, ядохимикаты, лекарственные вещества. Сам бензол часто используют в качестве растворителя. Толуол идет на получение взрывчатых веществ и бензойной кислоты; из этилбензола получают стирол, а из него, в свою очередь, — полистирол.

? 1. При пропускании 6,72 л ацетилена (н.у.) над углем в качестве катализатора при нагревании образуется вещество, горящее коптящим пламенем. Какое это вещество и какова его масса, если выход продукта реакции составил 75%?

2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите вещества X и Y и условия проведения синтеза.

3. При сжигании 2,12 г вещества выделилось 7,04 г оксида углерода(IV) и 1,80 г воды. Масса 1 л паров этого вещества при нормальных условиях 4,73 г. Определите молекулярную формулу вещества и напишите структурные формулы возможных изомеров.

4. Сколько миллилитров бензола (плотность 0,9 г/мл) потребуется для получения 30,75 г нитробензола, если массовая доля выхода продукта составляет 90%?

5. Какие два вещества вступили в реакцию и в каких условиях, если в результате образовались следующие продукты: а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ? Напишите уравнения реакций.

6. Сколько граммов бромбензола можно получить при бромировании 117 г бензола бромом массой 316 г? Какое из исходных веществ останется в избытке и какова его масса?

7. Сколько граммов гексахлорциклогексана получится при взаимодействии 15,6 г бензола и 15 л хлора (н.у.)?

8. Какой объем воздуха при нормальных условиях потребуется для сжигания 5,3 г *o*-ксилола, если объемную долю кислорода в воздухе считать равной 21%?

## ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

14.1. Природный и попутный нефтяной газы.  
Каменный уголь

Наиболее важными природными источниками углеводородов являются природные и попутные нефтяные газы, нефть и каменный уголь.

**Природный и попутный нефтяной газы.** Запасы природного газа на нашей планете очень велики. Природный газ представляет собой смесь газообразных веществ, главным образом органических. Основным компонентом природного газа является метан, объемная доля которого составляет от 70 до 98 %. Остальной объем приходится на этан, пропан, бутан, изобутан, неорганические газы. Чем больше молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержание в природном газе. Из неорганических веществ природный газ содержит небольшое количество азота, углекислого газа, иногда — инертных газов.

Попутный нефтяной газ находится в природе над нефтью и растворен в ней вследствие высокого давления. В процессе добычи нефти его отделяют и используют в качестве топлива или химического сырья. В попутном газе содержится значительно меньше метана и больше его гомологов. Для практических целей попутный газ разделяют на фракции: газовый бензин (смесь пентана, гексана и других алканов), пропан-бутановую фракцию (смесь пропана и бутана) и сухой газ (сходен по составу с природным).

При сгорании предельных углеводородов выделяется большое количество теплоты, поэтому природный газ является самым эффективным и дешевым топливом для теплоэлектростанций, котельных установок, доменных и стекловаренных печей. Кроме того, при сгорании метана воздух практически не загрязняется вредными веществами.

Метан природного и попутного нефтяного газов является важным сырьем для химической промышленности. Из метана получают ацетилен, водород, сажу, хлорпроизводные.

Гомологи метана, содержащиеся в природном и главным образом в попутном нефтяном газе, после разделения на индивидуальные углеводороды идут на получение алкенов и далее полимеров. Пропан-бутановую фракцию в сжиженном виде используют как бытовое топливо и топливо для карбюраторных двигателей

автомобилей. Газовый бензин, получаемый из попутного газа, также является основой низкосортных бензинов.

**Каменный уголь.** Представляет собой полезное ископаемое, которое образовалось миллионы лет назад из отмерших остатков растений в результате сложных процессов. В состав каменного угля входят как органические, так и неорганические вещества. Запасы угля значительно превышают запасы нефти. Небольшую часть угля используют в качестве топлива, остальная часть поступает для коксохимического производства. Переработка каменного угля становится одним из основных направлений химической промышленности.

На рис. 14.1 показана схема переработки каменного угля.

**Коксохимическое производство.** Химическую переработку каменного угля называют коксованием. *Коксование* — это процесс высокотемпературного нагревания угля без доступа воздуха. В результате образуются четыре первичных продукта: кокс, каменноугольная смола, надсмольная вода и коксовый газ.

При коксовании кусочки каменного угля загружают в коксовую печь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Процесс коксования происходит при температуре 1000 °С и длится около 14 ч. Кусочки угля превращаются в *кокс*, представляющий собой практически чистый углерод. Кокс вынимают из коксовой батареи, сортируют и отправляют на металлургические заводы для использования в *доменном процессе*.

При нагревании каменного угля органические вещества, входящие в его состав, постепенно разлагаются с образованием летучих продуктов. Последние поступают в газосборник, где конденсируются в две несмешивающиеся жидкости: *каменноугольную смолу (деготь)* и *надсмольную воду*. В состав каменноугольной смолы входят



Рис. 14.1. Схема переработки каменного угля



около 300 различных соединений, часть из которых выделяют путем фракционной перегонки. Так получают гомологи бензола, фенол, крезолы, нафталин и многие другие продукты. В надсмольной воде находятся в растворенном состоянии аммиак, сероводород, фенол и другие вещества. Из нее с помощью специальной колонны отгоняют аммиак, а затем и другие продукты. Полученный аммиак используют главным образом для производства аммиачных удобрений.

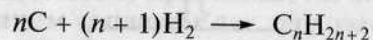
Коксовый газ, оставшийся после конденсации, очищают от остатков смолы и извлекают из него аммиак и бензол. Для этого пропускают его через раствор серной кислоты, превращая аммиак в сульфат аммония. Из коксового газа выделяют также водород и этилен.

**Газификация.** Вторым важным направлением переработки каменного угля является его газификация. Измельченный уголь или кокс подают в газогенератор, где при высокой температуре он соприкасается с перегретым водяным паром. В результате образуется смесь газообразных продуктов, содержащих главным образом водород и оксид углерода(II) — так называемый *водяной газ*:



Водяной газ можно разделить на компоненты, а можно использовать для синтеза углеводородов и кислородсодержащих органических соединений.

**Каталитическое гидрирование.** В последние годы вновь возрос интерес к процессу каталитического гидрирования угля. Для процесса гидрирования может быть использован водород, образующийся в процессе газификации. Реакция между углеродом и водородом при повышенных значениях температуры и давления приводит к образованию смеси углеводородов, которая может быть использована в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания и является альтернативой продуктам нефтепереработки:



1. Чем отличаются составы природного и попутного нефтяных газов? Каковы основные направления их использования?
2. Какой процесс называют коксованием каменного угля? Какие продукты получают в результате этого процесса? Из курса неорганической химии вспомните, в каком производстве используют кокс?
3. Какие продукты можно получить в результате газификации и каталитического гидрирования каменного угля? Где их используют?
4. Сколько кубических метров воздуха, содержащего 21 % кислорода, потребуется для сжигания 10 м<sup>3</sup> природного газа, объемная доля метана, этана, пропана и азота в котором равна соответственно 85, 15, 3 и 2 %?

5. Сколько килограммов хлорметана можно получить хлорированием 500 л природного газа (н.у.), содержащего 82 % метана, если выход продукта реакции составляет 92 %?

6. Сколько литров водяного газа (н.у.) можно получить из 1 т каменного угля, содержащего 96 % углерода?

## 14.2. Нефть и продукты ее переработки

**Нахождение в природе, состав и физические свойства.** Залежи сырой нефти и газа возникли 100—200 млн лет назад в толще Земли. Происхождение нефти — одна из сокровенных тайн природы. Свои «за» и «против» приводят сторонники неорганической теории ее возникновения, приверженцем которой был Д. И. Менделеев. Большинство же ученых склоняются к органической теории, у истоков которой стояли выдающиеся русские ученые М. В. Ломоносов и Н. Д. Зелинский. Современная наука имеет веские доказательства того, что в доисторические времена микроскопические морские растения и животные оказались включенными в осадочные породы, образовавшиеся на дне моря. В результате все более глубокого погребения под толщей осадочных пород органические вещества подвергались воздействию высоких температур и давления, что привело к их термическому разложению и образованию нефти и газа.

Нефть известна человечеству с древних времен. На берегу Евфрата она добывалась 6—7 тыс. лет до н.э. Использовалась она для освещения жилищ, приготовления строительных растворов, в качестве лекарств и мазей, при бальзамировании. Нефть в древнем мире была грозным оружием: огненные реки лились на головы штурмующих крепостные стены, горящие стрелы, смоченные в нефти, летели в осажденные города. Нефть являлась составной частью зажигательного средства, вошедшего в историю под названием «греческий огонь». В средние века нефть использовалась главным образом для освещения улиц. В начале XIX в. в России из нефти путем перегонки было получено осветительное масло, названное *керосином*. Керосин использовался в лампах, изобретенных в середине XIX в. В тот же период в связи с ростом промышленности и использованием паровых машин стал возрастать спрос на нефть как источник смазочных веществ. Внедрение в конце 1960-х гг. бурения нефтяных скважин считается зарождением нефтяной промышленности.

На рубеже XIX—XX вв. были изобретены бензиновый и дизельный двигатели. Это привело к бурному развитию добычи нефти и ее переработки.

Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине, где нефть занимает свободное пространство между породами. Если

нефть находится под давлением попутных нефтяных газов, она по скважине поднимается на поверхность.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав. Значительная ее часть состоит из смеси алканов с нормальным и разветвленным углеродным скелетом от  $C_6$  до  $C_{50}$ . Твердые и газообразные углеводороды находятся в растворенном состоянии в жидких алканах. Нефть может содержать значительные количества наftenов и ароматических углеводородов.

Нефть представляет собой маслянистую жидкость от бурого до черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды, практически в ней не растворяется и растекается по поверхности воды тончайшей пленкой, чрезвычайно опасной для водной флоры и фауны.

Поскольку нефть представляет собой не индивидуальное вещество, а сложную смесь, определенной температуры кипения и плавления она не имеет.

Необработанную нефть называют *сырой*; она горит сильнокоптящим пламенем, ее нельзя потушить водой.

Нефть — основа топливно-энергетического комплекса любого государства. При ее сгорании выделяется большое количество теплоты. По «концентрации энергии» в единице объема нефть занимает первое место среди природных веществ. Даже радиоактивные руды не могут конкурировать с ней в этом отношении, так как содержание в них радиоактивных веществ настолько мало, что для извлечения 1 мг ядерного топлива надо переработать многие тонны горных пород.

Нефть — это не только топливо. Каждый из вас помнит эмоциональное высказывание Д. И. Менделеева: «Топить можно и ассигнациями!». В каждой капле нефти содержится более 900 различных химических соединений более половины химических элементов Периодической таблицы. Это действительно чудо природы, основа нефтехимической промышленности. Примерно 90 % всей добываемой нефти используют в качестве топлива. Нефтехимический синтез, использующий всего «свои 10 %», обеспечивает получение многих тысяч органических веществ, которые удовлетворяют насущные потребности современного общества. Недаром люди уважительно называют нефть «черным золотом», «кровью Земли».

**Промышленная переработка нефти.** Нефть является сырьем для получения разнообразных продуктов, имеющих большое практическое значение.

На первой стадии из нефти удаляют растворенные газообразные алканы, главным образом метан. Затем сырая нефть поступает на фракционную перегонку, или ректификацию. Продукты ректификации могут подвергаться дальнейшей переработке, например крекингу.

**Ректификация нефти.** Ректификацией (*перегонкой*) называют разделение сложных смесей на фракции или на индивидуальные компоненты на основании различий в температурах кипения. Перегонку осуществляют на установке, состоящей из трубчатой печи, ректификационной колонны и холодильника. В трубчатой печи сырую нефть нагревают до температуры 320—350 °С и подают в нижнюю часть ректификационной колонны, где продолжают нагрев до кипения. При этом газообразные продукты поднимаются в верхнюю часть колонны, охлаждаются и частично конденсируются. Колонна имеет большое количество горизонтальных перегородок, называемых тарелками. На каждой тарелке устанавливается равновесие между паром и жидкостью, причем пар поднимается на более высоко расположенную тарелку, а жидкость стекает на нижнюю. Таким образом, чем выше расположена тарелка, тем меньшую температуру кипения имеет конденсированная на ней жидкость.

Удаляя жидкость с определенных тарелок, получают нефтяную фракцию, кипящую в некотором интервале температур. Несконденсированные в колонне газы поступают в холодильник и также конденсируются. Внешний вид ректификационной колонны представлен на рис. 14.2.

Фракционная перегонка нефти позволяет получить ряд фракций с широким интервалом температуры кипения.

1. **Углеводородный газ** — смесь пропана и бутана, температура кипения которых ниже 20 °С.

2. **Бензиновая фракция** — смесь, содержащая углеводороды от  $C_5$  до  $C_{11}$ , температура кипения которых изменяется от 20 до 200 °С. Это самая ценная низкокипящая фракция нефти, которая после повторной ректификации дает ряд конечных продуктов: петролейный эфир, или газолин (температура кипения 20—60 °С), автомобильный бензин (60—100 °С), авиационный бензин (100—120 °С) и т. д. Как правило, выход бензиновой фракции не превышает 20 % от массы нефти.

3. **Лигроиновая фракция** — смесь, содержащая углеводороды от  $C_8$  до  $C_{14}$ , температура кипения которых изменяется от 150 до 250 °С. Лигроин применяют в качестве горючего для автотракторной техники.

4. **Керосиновая фракция** включает углеводороды от  $C_{12}$  до  $C_{18}$  с температурой кипения 180—300 °С. Керосин используют как топливо

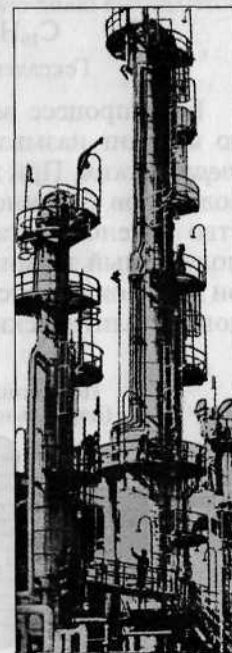


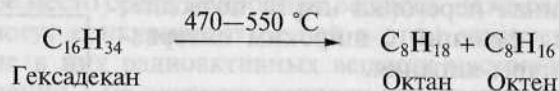
Рис. 14.2. Ректификационная колонна

для двигателей реактивных самолетов и ракет, а также подвергаются крекингу (см. ниже).

5. *Газойль*, или *дизельное топливо* (температура кипения 275—400 °С), применяют в качестве топлива для дизельных двигателей.

6. *Мазут* — это остаток после перегонки нефти. Часть его используют в качестве топлива, а основное количество идет на повторную ректификацию уже при пониженном давлении, что снижает температуру кипения содержащихся в нем веществ (рис. 14.3). Первая фракция перегонки — соляровые масла; их подвергают очистке (рафинированию) и применяют в качестве смазочных материалов. Из некоторых сортов нефти получают вазелин и парафин. Остатком после перегонки мазута являются гудрон и асфальт, используемые в строительстве зданий и автомобильных дорог.

**Крекинг нефтепродуктов.** Возрастающие потребности в бензине для автотранспорта не могут быть удовлетворены только за счет процесса ректификации нефти. Более высококипящие фракции, в частности керосиновая, идут на переработку путем *крекинга* — нагревания без доступа воздуха при повышенном давлении. При этом молекула алкана расщепляется примерно пополам с образованием молекулы предельного и непредельного углеводорода с меньшей длиной цепи:



Если процесс вести в присутствии катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), то крекинг называют *каталитическим*, если без катализатора — *термическим*. При крекинге нефтепродуктов получают смесь углеводородов бензиновой фракции, содержащую большое количество алкенов, а также газообразные этилен и пропен. Бензин, получаемый термическим крекингом, имеет невысокое качество, он легко окисляется из-за присутствия непредельных углеводородов. Каталитический крекинг сопровождается не только уменьше-

нием молекулярной массы углеводородов, но и их изомеризацией с образованием алканов с разветвленным углеродным скелетом. Они обладают большей детонационной устойчивостью, бензин получается лучшего качества.

Промышленный крекинг был впервые осуществлен русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г. Использование этого процесса позволяет увеличить выход бензиновой фракции до 65—70 % (в расчете на сырую нефть).

- ?
1. Что представляет собой нефть, какие вещества входят в ее состав? Каковы физические свойства этого полезного ископаемого?
  2. Каковы основные направления использования нефти? Назовите важнейшие процессы ее промышленной переработки.
  3. Каковы основные продукты ректификации нефти? Где их используют?
  4. Какие вещества образуются в результате термического крекинга алканов? Напишите уравнения реакции крекинга октана  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  и декана  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ .
  5. Какими экологическими бедствиями грозят аварии при транспортировке и переработке нефти? Ответ проиллюстрируйте известными вам из средств массовой информации фактами.
  6. Из 10 м<sup>3</sup> нефти плотностью 850 кг/м<sup>3</sup> получено 2 м<sup>3</sup> бензиновой фракции плотностью 750 кг/м<sup>3</sup>. Рассчитайте массовую долю выхода этой фракции.

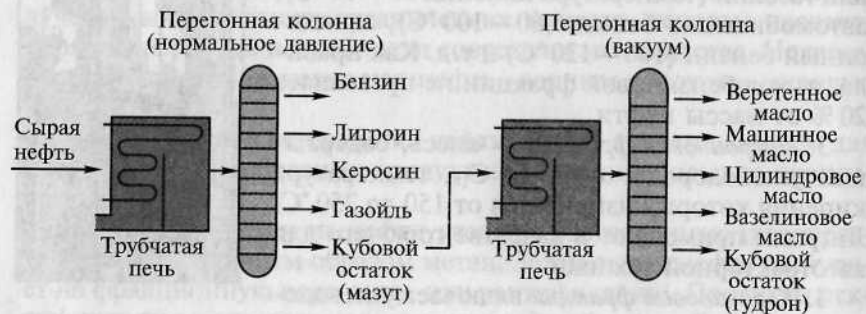


Рис. 14.3. Продукты ректификации нефти и мазута

## СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

## 15.1. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия и номенклатура

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на группы атомов, которые определяют не только принадлежность вещества тому или иному классу соединений, но и его физические и химические свойства. Такие группы называют *функциональными*.

Одной из важнейших функциональных групп в органической химии является группа —ОН, которую называют *гидроксильной* (или *гидроксилом*).

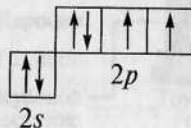
- ! Производные углеводородов, в которых один или несколько
- атомов водорода замещены на гидроксильную группу —ОН, называют **спиртами**.

В зависимости от типа углеводородного радикала спирты подразделяют на предельные и непредельные.

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле спирты делят на одноатомные (одна гидроксильная группа), двухатомные (две гидроксильные группы), трехатомные и другие многоатомные.

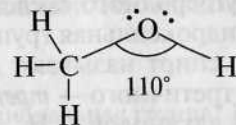
- ! **Предельными одноатомными спиртами (алканолами)** называют органические соединения, содержащие гидроксильную группу —ОН, связанную с алкильным радикалом:  $C_nH_{2n+1}-OH$ .

**Электронное и пространственное строение гидроксильной группы.** Атом кислорода в невозбужденном состоянии имеет конфигурацию внешнего электронного уровня  $2s^22p^4$ ; из шести электронов два являются неспаренными:



Считают, что атом кислорода в спиртах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. За счет двух неспаренных электронов на  $sp^3$ -ор-

биталях атом кислорода образует две ковалентные полярные связи с атомами водорода и углерода. На двух других орбиталях кислород содержит две пары электронов. Гидроксильная группа имеет угловую форму:



Атом кислорода за счет высокой электроотрицательности несет частичный отрицательный заряд. Атомы углерода и водорода обеднены электронной плотностью и имеют частичный положительный заряд. Таким образом, спирты представляют собой полярные соединения.

**Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия.** Первым представителем гомологического ряда предельных одноатомных спиртов (табл. 15.1) является метиловый спирт

Таблица 15.1

Структурные формулы и названия некоторых предельных одноатомных спиртов

Структурная формула	Номенклатура	
	рациональная	международная
$CH_3-OH$	Метиловый спирт	Метанол
$CH_3-CH_2-OH$	Этиловый спирт	Этанол
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	Пропиловый спирт	Пропанол-1
$CH_3-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_3$	Изопропиловый спирт	Пропанол-2
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Бутиловый спирт	Бутанол-1
$CH_3-CH_2-\underset{\substack{  \\ OH}}{CH}-CH_3$	<i>втор</i> -Бутиловый спирт	Бутанол-2
$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$	Изобутиловый спирт	2-Метилпропанол-1
$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{C}-CH_2-OH$	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2-Метилпропанол-2

$\text{CH}_3\text{OH}$  (метанол). За ним следует второй гомолог — этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (этанол) (рис. 15.1).

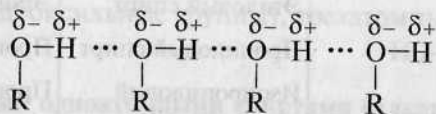
Начиная с третьего члена гомологического ряда, у спиртов появляется изомерия положения функциональной группы, а с четвертого — изомерия углеродного скелета.

**Номенклатура.** Если гидроксильная группа находится у первичного углеродного атома, спирт называют *первичным*, если у вторичного — *вторичным*, у третичного — *третичным*. Общая формула гомологического ряда алканолов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ .

В соответствии с правилами международной номенклатуры при названии спиртов выбирают самую длинную цепочку углеродных атомов и нумеруют с того конца, к которому ближе гидроксильная группа. Основой служит название соответствующего углеводорода с добавлением суффикса «-ол-». Цифра после названия указывает положение гидроксильной группы в цепи.

Наряду с международной номенклатурой в русском языке широко используют иные названия спиртов. Они происходят от названия углеводородного радикала, связанного с гидроксильной группой, с добавлением слова «спирт» (например, метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт). Для первых членов гомологического ряда иногда применяют тривиальные названия: метанол — древесный спирт, этанол — винный спирт.

**Физические свойства.** В гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов нет газообразных веществ. Это связано с тем, что молекулы спиртов в значительной степени ассоциированы, т.е. связаны друг с другом водородными связями:



Этим объясняются более высокие по сравнению с соответствующими алканами температуры кипения и плавления. Спирты до  $\text{C}_{12}$  — жидкости, высшие спирты — твердые вещества.

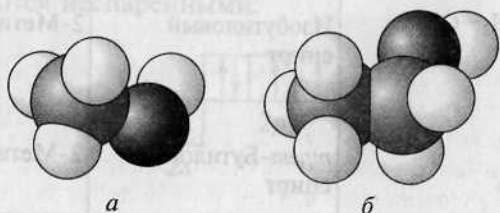
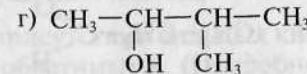
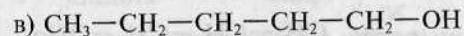
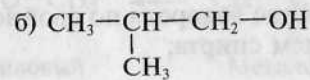
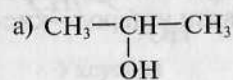


Рис. 15.1. Модели молекул метилового (а) и этилового (б) спирта

Жидкие спирты бесцветные; обладают характерным запахом. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы растворимость спиртов падает. Твердые спирты в воде практически не растворимы и лишены запаха. Метанол очень ядовит. Небольшие его количества вызывают слепоту и смерть.

- ?
1. Что такое функциональная группа? Какую группу атомов называют гидроксильной?
  2. Какие органические вещества называют спиртами? Как их классифицируют? Какие спирты называют предельными одноатомными?
  3. Охарактеризуйте электронное строение гидроксильной группы. Как особенности химического строения предельных одноатомных спиртов отражаются на их физических свойствах?
  4. Приведите названия и формулы первых пяти представителей гомологического ряда предельных одноатомных спиртов. Назовите вещества. Какова общая формула алканолов?
  5. Назовите согласно правилам международной номенклатуры следующие спирты:

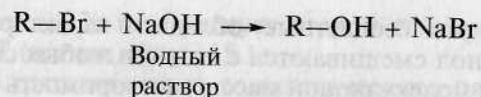


6. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-метилпропанола-2; б) 2,3-диметилпентанола-3; в) 3-метилбутанола-2.
7. При сгорании органического вещества массой 6,9 г образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 8,1 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху 1,59. Определите молекулярную формулу вещества и напишите те возможные изомеры.

## 15.2. Получение и химические свойства предельных одноатомных спиртов

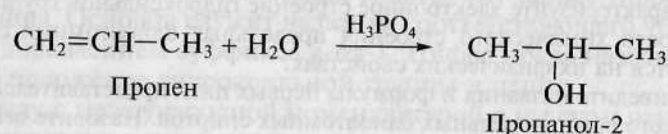
**Способы получения алканолов.** Все способы получения предельных одноатомных спиртов можно разделить на общие и специфические. К общим свойствам относят гидролиз галогеналканов, гидратацию алкенов, восстановление альдегидов; к специфическим — отдельные способы получения метанола и этанола.

1. *Гидролиз галогеналканов.* При взаимодействии галогенпроизводных предельных углеводородов с водными растворами щелочей атом галогена замещается на гидроксильную группу:

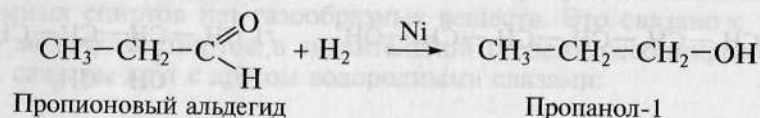


Этим способом можно получать спирты любого строения: первичные, вторичные, третичные.

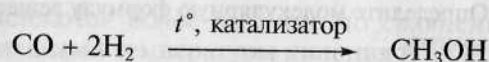
2. *Гидратация алкенов.* В присутствии кислот молекула воды присоединяется по двойной углерод-углеродной связи этиленовых углеводородов с образованием спирта. Присоединение протекает по правилу Марковникова: атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода двойной связи:



3. *Восстановление карбонильных соединений.* При пропускании смеси паров альдегида (этот класс органических соединений рассмотрен в гл. 16) с водородом над никелевым катализатором происходит присоединение водорода по двойной связи углерод-кислород с образованием спирта:

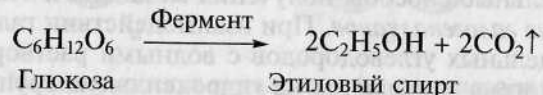


4. *Получение метанола.* В промышленности метиловый спирт получают из водяного газа — смеси оксида углерода(II) и водорода:



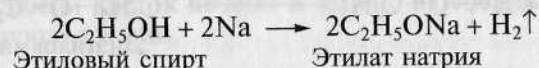
Реакцию ведут при температуре 250—300 °С в присутствии катализатора оксида цинка или оксида хрома(III).

5. *Получение этанола.* Специфическим способом получения этилового спирта является брожение растворов, содержащих сахаристые вещества, например сахарозу или глюкозу. Так, глюкоза в водном растворе под действием ферментов (органических катализаторов белковой природы) претерпевает спиртовое брожение, превращаясь в этиловый спирт:



**Химические свойства спиртов.** Спирты могут реагировать с разрывом связей O—H или O—C. В первом случае они проявляют очень слабые кислотные свойства. Водные растворы спиртов не действуют на индикаторы.

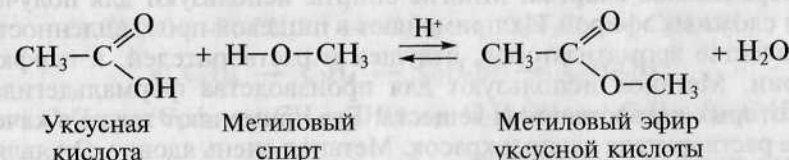
1. *Реакции замещения атома водорода.* Подобно слабым кислотам спирты взаимодействуют со щелочными металлами с образованием солей — *алкоголятов* — и выделением водорода. Например, металлический натрий реагирует с этиловым спиртом, образуя этилат натрия:



Алкоголяты щелочных металлов легко реагируют с водой, в результате чего образуется исходный спирт и щелочь:



2. *Реакция этерификации.* Важнейшим свойством спиртов является образование *сложных эфиров* с карбоновыми кислотами:



Реакции этерификации протекают в присутствии сильных кислот в качестве катализатора и являются обратимыми. (Подробнее о реакциях этерификации и сложных эфирах см. в гл. 17.)

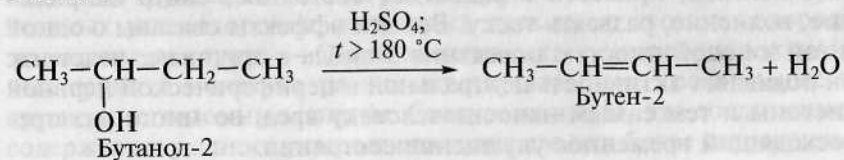
3. *Горение спиртов.* Спирты горят на воздухе бледно-голубым пламенем с выделением большого количества теплоты:



Этиловый спирт рассматривают как альтернативное бензину автомобильное топливо.

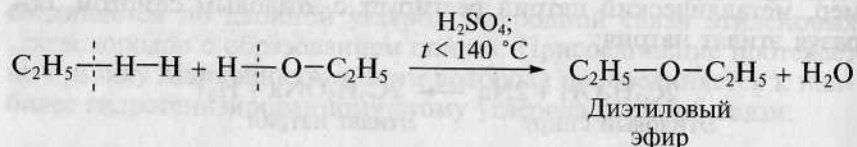
4. *Дегидратация спиртов.* При нагревании спиртов с водоотнимающими веществами происходит отщепление молекул воды. Дегидратация может протекать как внутри одной молекулы, так и межмолекулярно.

Внутримолекулярная дегидратация протекает при нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой до температуры более 180 °С:



Из этилового спирта таким способом можно получить этилен. Метанол в подобную реакцию не вступает.

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при более низких температурах (менее 140 °С). В этом случае одна молекула воды отщепляется от двух молекул спирта и образуются соединения, относящиеся к классу *простых эфиров*. Они являются межклассовыми изомерами спиртов:



5. *Взаимодействие с галогеноводородными кислотами.* Спирты взаимодействуют с хлоро- и бромоводородной кислотой. При этом гидроксильная группа замещается на атом галогена:



**Применение спиртов.** Многие спирты используют для получения сложных эфиров. Их применяют в пищевой промышленности в качестве ароматизаторов, отдушек и растворителей, в парфюмерии. Метанол используют для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Его применяют также в качестве растворителя лаков и красок. Метанол очень ядовит. Он является нервно-сосудистым ядом. При попадании в организм от 5 до 10 мл этого вещества наступает паралич зрения вследствие поражения сетчатки глаз; доза 30 мл и более вызывает смерть.

Наиболее широкое применение имеет этиловый спирт. В больших количествах его используют при производстве синтетического каучука. Этиловый спирт является растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов, душистых веществ, из него получают диэтиловый эфир, сложные эфиры, красители. В медицине этанол применяют как дезинфицирующее средство и растворитель для многих лекарственных форм. В ряде стран этанол используют в качестве альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

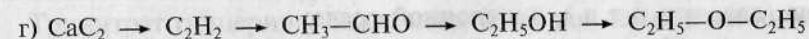
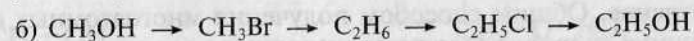
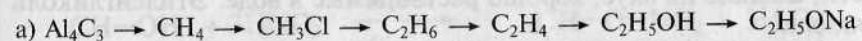
Большое количество этилового спирта потребляет пищевая промышленность.

Алкогольные напитки могут на некоторое время улучшить самочувствие человека. Они помогают ему справиться со стрессом и расслабиться, привести в радостное состояние, снять напряжение, волнение, развеять тоску. Все эти эффекты связаны с одной и той же особенностью поведения этанола в организме человека: он подавляет активность центральной и периферической нервной системы и тем самым наносит человеку вред, во много раз превосходящий временное улучшение состояния.

Подавление нервной активности под действием алкоголя сопровождается важными кратковременными эффектами: снижается острота зрения, замедляются реакции, речь, уменьшается способность здраво рассуждать. В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга, вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме — ацетальдегид — крайне ядовит и вызывает тяжелые отравления. Систематическое употребление алкогольных напитков приводит к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью — циррозу печени.

? 1. Приведите не менее трех способов получения этилового спирта. Какие из этих способов можно использовать для получения гомологов этанола?

2. Напишите уравнения и укажите условия протекания реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



3. Сколько тонн спирта с массовой долей 96 % можно получить гидратацией 1 т этилена?

4. Сколько литров водорода (н.у.) получится при действии 3,45 г натрия на 57,5 мл этилового спирта плотностью 0,80 г/мл?

5. Из 50 кг пропена с избытком водяного пара за одно прохождение через контактный аппарат получено 5 кг пропанола-2. Найдите массовую долю выхода продукта реакции.

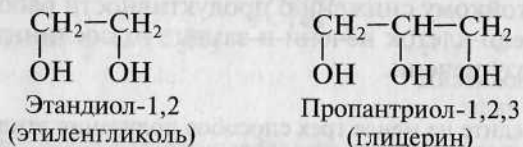
6. При сгорании органического вещества массой 6,90 г образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 8,10 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху 1,59. Определите молекулярную формулу вещества и напишите формулы возможных изомеров.

### 15.3. Многоатомные спирты

*Многоатомные спирты* представляют собой органические соединения, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы. Их можно рассматривать как производные предельных углеводородов, в которых несколько атомов водорода замещены на группы —ОН. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают двухатомные, трехатомные и другие многоатомные спирты. Следует помнить, что соединения, содержащие у одного углеродного атома две или более гидроксиль-

ные группы, крайне неустойчивы и при обычных условиях не существуют.

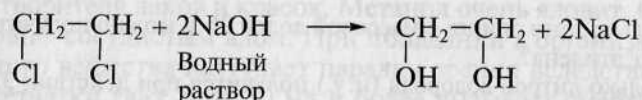
**Номенклатура.** Основой названия многоатомных спиртов служит название предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. После основы суффиксами «-диол-», «-триол-» и т. д. указывают число гидроксильных групп и цифрами — их положение в углеродной цепи. Для простейших многоатомных спиртов наряду с международными названиями используют тривиальные:



Простейшим представителем двухатомных спиртов является этиленгликоль, трехатомных спиртов — глицерин (рис. 15.2).

Низшие многоатомные спирты — бесцветные вязкие жидкости, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде. Этиленгликоль ядовит.

**Получение.** Общим способом получения многоатомных спиртов является гидролиз галогенпроизводных предельных углеводородов, содержащих в молекуле соответствующее число атомов галогена (два, три и т. д.), в щелочной среде:



Гликоли получают окислением алкенов водным раствором перманганата калия:

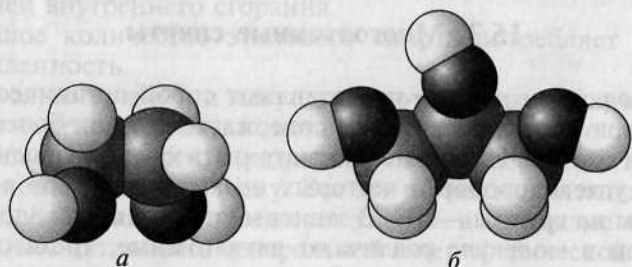
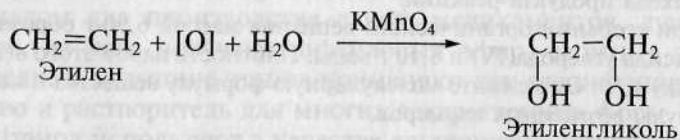


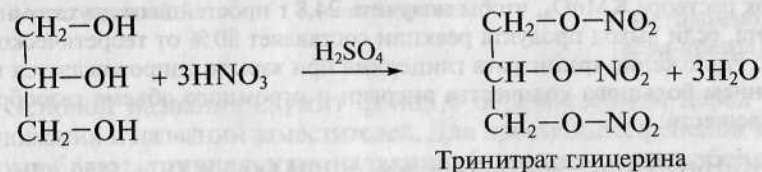
Рис. 15.2. Модели молекул этиленгликоля (а) и глицерина (б)

Глицерин в промышленности получают из пропена или гидролизом жиров (см. гл. 17).

**Химические свойства.** Свойства многоатомных спиртов сходны со свойствами алканолов. В реакцию может вступать одна или несколько гидроксильных групп. Например, этиленгликоль реагирует со щелочными металлами с выделением водорода:



Многоатомные спирты могут образовывать сложные эфиры — продукты взаимодействия с кислотами — по всем гидроксильным группам. Например, глицерин образует сложный эфир под действием концентрированной азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты:



Тринитрат глицерина, более известный под названием *нитроглицерин*, представляет собой взрывчатое вещество. Его используют для производства бездымного пороха и динамита. Динамит был изобретен А. Нобелем — всемирно известным ученым, учредившим знаменитые Нобелевские премии за выдающиеся достижения в области естественных наук и литературы, а также Премию мира. Несмотря на токсичность нитроглицерина, в малых количествах он служит в качестве лекарственного средства при сердечно-сосудистых заболеваниях.

Качественной реакцией на многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода, является их взаимодействие со свежеосажденным гидроксидом меди(II). Яркое-синее окрашивание раствора в результате образования комплексного соединения — гликолята меди\* свидетельствует о присутствии в растворе многоатомного спирта.

**Применение многоатомных спиртов.** Этиленгликоль и глицерин применяют для приготовления *антифризов* (например, тосола) — незамерзающих жидкостей, используемых для охлаждения двигателей в зимних условиях. Например, 53%-й раствор этиленгликоля замерзает при температуре  $-40^\circ\text{C}$ , а 66%-й — при  $-60^\circ\text{C}$ . Этиленгликоль используют для получения синтетического волокна лавсана, изготовления взрывчатых веществ.

\* Уравнение реакции не приводим ввиду его сложности.



Кроме приготовления антифризов и производства взрывчатых веществ глицерин используют в парфюмерии и медицине для изготовления мазей и кремов, в кожевенном производстве для предохранения кож от высыхания, текстильной промышленности для придания тканям мягкости и эластичности.

**?** 1. Какие органические вещества называют многоатомными спиртами? Как строят их названия согласно международной номенклатуре?

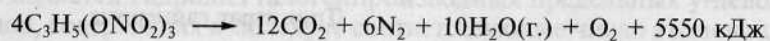
2. Почему простейший двухатомный спирт содержит два атома углерода, а не один?

3. С помощью какого реагента можно различить водные растворы этанола и этиленгликоля? Что наблюдается при проведении данной реакции?

4. Можно ли назвать этиленгликоль и глицерин гомологами? Почему?

5. Какой объем (н.у.) и какого газа необходимо пропустить через избыток раствора  $KMnO_4$ , чтобы получить 24,8 г простейшего двухатомного спирта, если выход продукта реакции составляет 80 % от теоретического?

6. Разложение тринитрата глицерина при взрыве сопровождается выделением большого количества энергии и огромного объема газообразных веществ:



Рассчитайте, какое количество теплоты выделится при взрыве 1 кг вещества. Какой объем газообразных веществ, приведенный к нормальным условиям, выделится при этом?

## 15.4. Фенол и его свойства

Гидроксильная группа может быть связана не только с алкильным радикалом. Производные ароматических углеводородов, в которых атом водорода бензольного кольца замещен на гидроксильную группу —  $OH$ , называют *фенолами*. Простейший представитель этого класса соединений — фенол  $C_6H_5OH$  — дал название всему гомологическому ряду.

Структурная формула фенола имеет вид

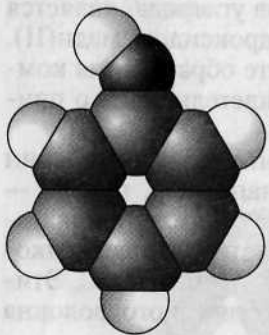
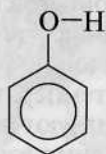


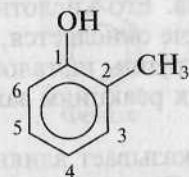
Рис. 15.3. Модель молекулы фенола



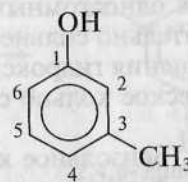
Модель молекулы фенола представлена на рис. 15.3.

**Гомологический ряд фенолов. Изомерия и номенклатура.** Общая формула гомологического ряда фенолов  $C_nH_{2n-7}OH$ .

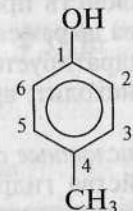
Для фенолов характерна структурная изомерия. Вторым представителем этого ряда имеет уже три изомера, отличающихся взаимным положением заместителей в кольце. Нумерацию атомов в феноле начинают от атома углерода, связанного с гидроксильной группой, и ведут кратчайшим путем по направлению к заместителю:



2-Метилфенол  
(*орто*-крезол)



3-Метилфенол  
(*мета*-крезол)



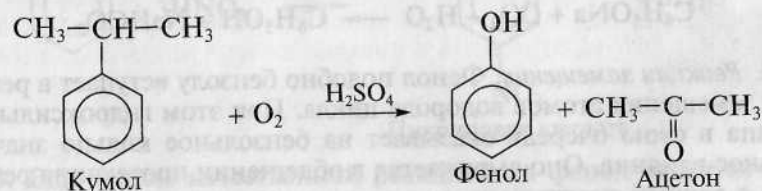
4-Метилфенол  
(*пара*-крезол)

Основой названия служит фенол с перечислением перед ним положения и названий заместителей. Для простейших фенолов часто употребляют тривиальные названия (например, метилбензолы называют крезолами).

**Физические свойства фенолов.** Фенолы представляют собой твердые кристаллические вещества с характерным запахом, плохо растворимые в холодной и значительно лучше — в горячей воде. Сам фенол — бесцветные игольчатые кристаллы, которые краснеют на воздухе в результате окисления. Большинство фенолов ядовиты.

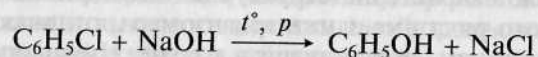
**Способы получения.** В промышленности фенолы получают одним из приведенных ниже методов.

1. *Кумольный способ.* Это основной промышленный метод получения фенола. В данной реакции помимо самого фенола получают еще один ценный продукт — ацетон. Сущность реакции заключается в окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха с последующим разложением промежуточных продуктов серной кислотой:



2. *Получение из галогенпроизводных ароматических углеводородов.* Фенол можно получить нагреванием хлорбензола или бромбензо-

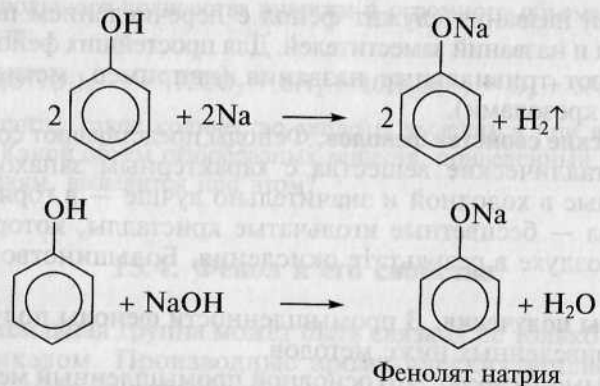
ла со щелочами при повышенном давлении. Упрощенное уравнение реакции имеет вид



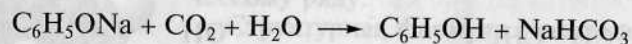
3. Большое количество фенола выделяют из *каменноугольной смолы*.

**Химические свойства.** Свойства фенола существенно отличаются от свойств предельных одноатомных спиртов. Его кислотные свойства выражены значительно сильнее; он легче окисляется, но не дегидратируется; замещения гидроксильной группы на галоген не происходит; ароматическое кольцо склонно к реакциям замещения.

1. **Кислотные свойства.** Бензольное кольцо оказывает влияние на свойства гидроксильной группы в феноле. Это выражается, например, в усилении ее кислотных свойств. В отличие от спиртов фенол реагирует не только с активными металлами, но и со щелочами с образованием солей:



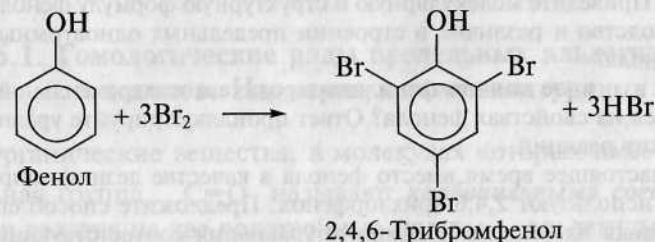
В медицине фенол иногда называют *карболовой кислотой*, что подчеркивает его кислотные свойства. Однако фенол — кислота очень слабая. Даже угольная кислота вытесняет фенол из растворов фенолятов:



2. **Реакции замещения.** Фенол подобно бензолу вступает в реакции замещения атомов водорода цикла. При этом гидроксильная группа в свою очередь оказывает на бензольное кольцо значительное влияние. Оно выражается в облегчении протекания реакций с такими реагентами, как галогены, азотная кислота и др. Кроме того, группа —ОН делает подвижными в реакциях замещения атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях цикла. Под-

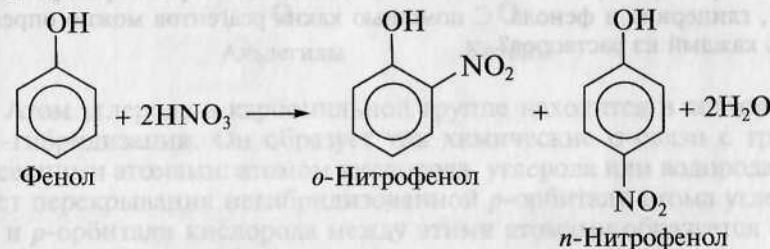
тверждением сказанному могут служить реакции галогенирования и нитрования фенола.

Бромирование осуществляется в водном растворе бромной водой; оно не требует использования катализатора. Замещению подвергаются сразу три атома водорода цикла. Продукт реакции представляет собой белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

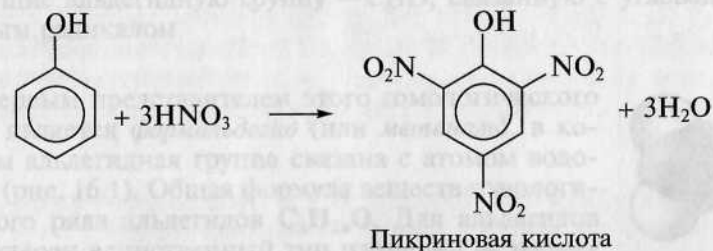


Взаимодействие с бромной водой является качественной реакцией на фенол.

Нитрование фенола проводят концентрированной азотной кислотой. При комнатной температуре в результате реакции образуется смесь двух изомерных нитрофенолов: *орто*-нитрофенол и *пара*-нитрофенол:



При повышенной температуре происходит замещение трех атомов водорода в феноле на нитрогруппы. Образуется 2,4,6-тринитрофенол, называемый *пикриновой кислотой*:



3. Еще одной качественной реакцией на фенол является его взаимодействие с раствором хлорида железа(III) FeCl<sub>3</sub>, в результате которого образуется интенсивно окрашенное соединение фиолетового цвета.

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

**Применение фенола.** Фенол используют для получения синтетических смол и волокон, красителей, лекарственных веществ. Пикриновая кислота идет на получение взрывчатых веществ, ее используют также для лечения ожогов. Крезолы применяют в качестве дезинфицирующих веществ.

? 1. Приведите молекулярную и структурную формулу фенола. В чем сходство и различие в строении предельных одноатомных спиртов и фенола?

2. Как взаимное влияние фенильного радикала и гидроксильной группы отражается на свойствах фенола? Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.

3. В настоящее время вместо фенола в качестве дезинфицирующего средства используют 2,4,6-трихлорфенол. Предложите способ его получения исходя из бензола. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. В 180 мл воды растворено 2,8 г фенола. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе.

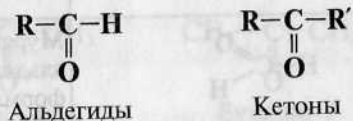
5. Определите массу осадка, образовавшегося при смешении 20 г 2%-го водного раствора фенола и 80 г бромной воды с массовой долей брома 1%.

6. В трех пробирках без подписи находятся водные растворы пропанола-1, глицерина и фенола. С помощью каких реагентов можно определить каждый из растворов?

### 16.1. Гомологические ряды предельных альдегидов и кетонов. Изомерия и номенклатура

\* Органические вещества, в молекулах которых имеется карбонильная группа  $\text{>C=O}$ , называют **карбонильными соединениями**. Они делятся на две родственные группы — альдегиды и кетоны.

В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с атомом водорода и с одним углеводородным радикалом, а в молекулах кетонов — с двумя углеводородными радикалами:



Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Он образует три химические  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами: атомом кислорода, углерода или водорода. За счет перекрывания негибридизованной  $p$ -орбитали атома углерода и  $p$ -орбитали кислорода между этими атомами образуется еще одна связь  $\pi$ -типа.

! **Альдегидами** называют органические соединения, содержащие альдегидную группу  $-\text{CHO}$ , связанную с углеводородным радикалом.

Первым представителем этого гомологического ряда является **формальдегид** (или **метаналь**), в котором альдегидная группа связана с атомом водорода (рис. 16.1). Общая формула веществ гомологического ряда альдегидов  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . Для альдегидов характерен единственный тип изомерии — изомерия углеродного скелета. Поскольку альдегидная группа всегда занимает конечное положение в углеродной цепочке, изомерии положения функциональной группы в этом ряду нет.

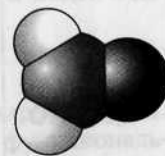


Рис. 16.1. Модель молекулы формальдегида

В соответствии с правилами международной номенклатуры при построении названий альдегидов выбирают самую длинную цепочку углеродных атомов, начиная от первого атома углерода карбонильной группы. К основе — названию предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов — добавляют суффикс «-аль». Перед названием перечисляют положение и названия заместителей в цепи. Наряду с международной номенклатурой для альдегидов широко используют тривиальные названия (табл. 16.1).

Кетоны являются *межклассовыми изомерами* альдегидов, поскольку имеют такую же общую формулу  $C_nH_{2n}O$ . Однако простейший представитель ряда имеет три углеродных атома.

Таблица 16.1

Название и структурные формулы гомологов ряда предельных альдегидов

Молекулярная формула	Структурная формула	Номенклатура	
		тривиальная	международная
HCHO		Муравьиный альдегид, формальдегид	Метаналь
CH <sub>3</sub> CHO		Уксусный альдегид, ацетальдегид	Этаналь
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO		Пропионовый альдегид	Пропаналь
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		Масляный альдегид	Бутаналь
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO		Изомасляный альдегид	2-Метилпропаналь
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO		Валериановый альдегид	Пентаналь
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO		Капроновый альдегид	Гексаналь

! **Кетонами** называют органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.

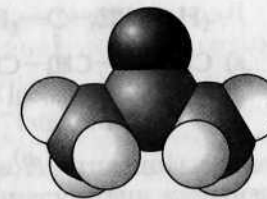
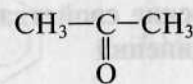


Рис. 16.2. Модель молекулы ацетона

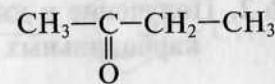
В отличие от альдегидов помимо изомерии углеродного скелета для кетонов характерна и изомерия положения функциональной группы.

На рис. 16.2 представлена модель молекулы простейшего представителя гомологического ряда кетонов — ацетона.

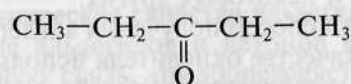
Согласно международной номенклатуре названия кетонов строят следующим образом: к названию соответствующего углеводорода добавляют суффикс «-он» и далее цифрой указывают положение карбонильной группы в углеродной цепи. При этом цепь нумеруют с того конца, к которому ближе функциональная группа:



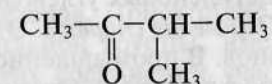
Пропанон-2  
(ацетон)



Бутанон-2



Пентанон-3



3-Метилбутанон-2

**Физические свойства.** Молекулы карбонильных соединений не образуют между собой водородных связей, поэтому их температуры кипения и плавления значительно ниже, чем соответствующих спиртов. Формальдегид представляет собой бесцветный газ, остальные низшие альдегиды и кетоны — легколетучие жидкости с резким характерным запахом, хорошо растворимые в воде. Водный раствор формальдегида называют *формалином*.

? 1. Какая функциональная группа носит название карбонильной? Какие классы органических веществ содержат эту функциональную группу?

2. В чем сходство и различие в химическом строении альдегидов и кетонов?

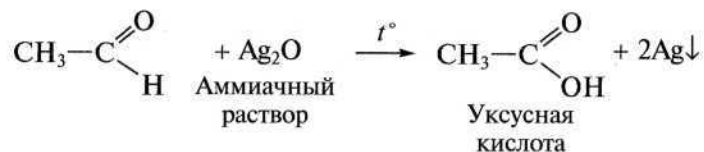
3. Назовите согласно международной номенклатуре следующие соединения:



**Реакции окисления.** Альдегиды в отличие от кетонов очень легко окисляются. Эти реакции используют как в целях органического синтеза, так и для качественного обнаружения альдегидов.

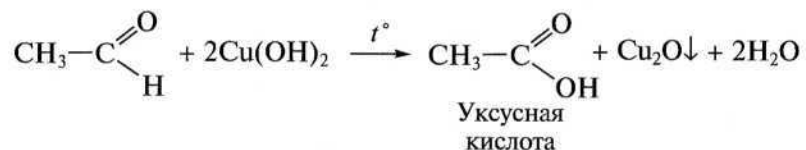
Альдегиды окисляются аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»).

Упрощенно уравнение этой реакции можно записать следующим образом:

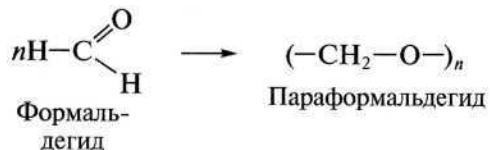


Продуктом реакции является соответствующая карбоновая кислота. Восстановленное серебро выделяется на стенках пробирки в виде зеркального налета, что и объясняет название реакции.

Свежеприготовленный осадок гидроксида меди(II) при нагревании окисляет альдегиды до карбоновых кислот. При этом голубой цвет осадка изменяется на кирпично-красный, характерный для оксида меди(I):

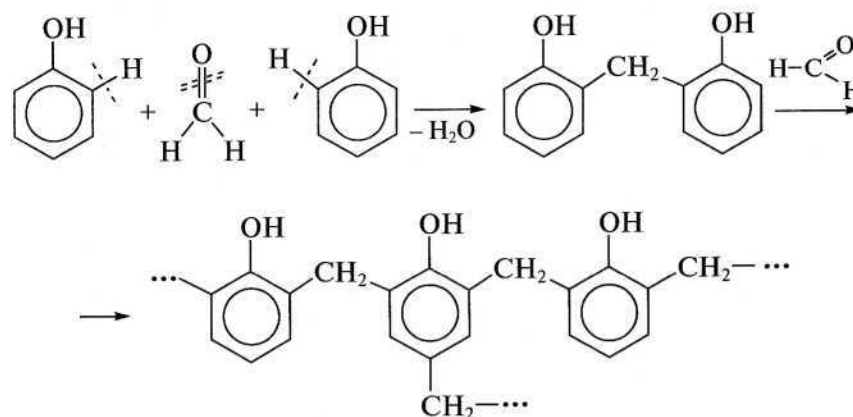


**Реакции полимеризации.** Характерны только для первых представителей гомологического ряда альдегидов. Так, формальдегид легко полимеризуется с образованием полимера, называемого *параформальдегидом*, или *параформом*:



Кетоны в реакцию полимеризации не вступают.

**Реакции поликонденсации.** При нагревании фенола с формальдегидом происходит реакция поликонденсации с образованием высокомолекулярного соединения с разветвленной структурой — *фенолформальдегидной смолы*:



При этом помимо полимера образуется второй продукт — вода. В этом и состоит отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации.

Фенолформальдегидные смолы являются термореактивными полимерами. Они широко используются для производства древесностружечных плит, фанеры, электрических приборов, бытовых предметов.

**Применение карбонильных соединений.** Из альдегидов наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид. Большое количество формальдегида используют для производства фенолформальдегидных смол. Их смешивают с различными наполнителями и изготавливают пластмассы, называемые *фенопластами*. При растворении фенолформальдегидных смол в ацетоне или спирте получают лаки.

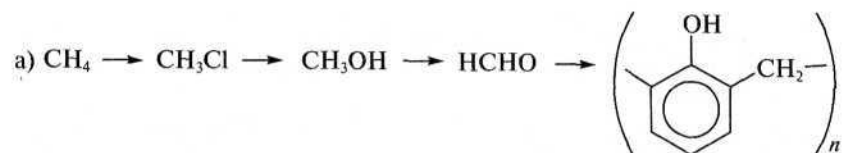
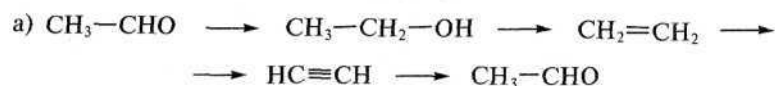
При взаимодействии формальдегида с карбамидом (мочевинной)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  получают карбамидную смолу, а из нее — амнопласты. Из этой пластмассы изготавливают электротехнические изделия (выключатели, розетки), материалы для отделки мебели и интерьеров, древесно-стружечные плиты, искусственный мрамор, тепло- и звукоизоляционные пористые материалы.

Большое количество формальдегида и ацетальдегида используют в органическом синтезе для производства лекарственных веществ, красителей.

Широко применяют 40%-й водный раствор формальдегида — *формалин*. Его использование основано на способности свертывать белок. Например, в кожевенном производстве в результате дубильного действия формалина кожа твердеет и не подвергается гниению. На том же свойстве основано применение формалина для хранения биологических препаратов. Формалин используют для дезинфекции и протравливания семян. Следует отметить, что формальдегид очень ядовит.

Кетоны широко применяют в качестве растворителей и сырья для производства пестицидов, лекарственных препаратов, мономеров.

1. Какие способы получения альдегидов и кетонов вам известны? Какие из них можно считать общими для данных классов веществ, а какие — специфическими?
2. Охарактеризуйте сходство и различия в химических свойствах альдегидов и кетонов.
3. Напишите уравнения и укажите условия реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



4. В трех пробирках находятся растворы уксусного альдегида, этиленгликоля и ацетона. Как при помощи гидроксида меди(II) определить, где какое вещество?

5. Органическое вещество содержит 62,0 % углерода, 27,6 % кислорода, 10,4 % водорода и легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Определите структурную формулу вещества.

6. Сколько миллилитров раствора формалина с массовой долей HCHO 40 % (плотность раствора 1,1 г/мл) можно получить при окислении 200 мл 60%-го раствора метилового спирта (плотность раствора 0,8 г/мл)?

7. Из технического карбида кальция массой 20 кг получили 11 кг уксусного альдегида. Определите массовую долю примесей в карбиде.

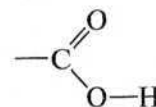
8. При окислении 450 мл пропанола-2 (плотность 0,80 г/мл) получили 300 г кетона. Найдите массовую долю выхода продукта реакции.

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

### 17.1. Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот. Изомерия и номенклатура

Карбоновые кислоты и их производные являются одними из самых распространенных в природе, быту и промышленности органических соединений. Ежедневно мы сталкиваемся с самими карбоновыми кислотами и их производными: мылами, жирами, сложными эфирами.

Функциональной группой карбоновых кислот является *карбоксильная группа* (или *карбоксил*):



Карбоксильную группу можно рассматривать как сочетание карбонильной и гидроксильной групп, что и отражает ее название. Однако, находясь в непосредственной связи друг с другом, эти два фрагмента так влияют друг на друга, что имеет смысл рассматривать карбоксил как самостоятельную функциональную группу.

- ! **Карбоновые кислоты** — это органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу —COOH, связанную с углеводородным радикалом.

По числу карбоксильных групп в молекуле карбоновые кислоты делят на *одноосновные*, *двухосновные* и *многоосновные*. По типу углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой, различают *предельные карбоновые кислоты*, *ароматические* и др.

Предметом нашего изучения будут предельные одноосновные кислоты R—COOH, а также некоторые их производные.

**Электронное и пространственное строение карбоксильной группы.** Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии *sp<sup>2</sup>*-гибридизации. Он образует три  $\sigma$ -связи: две с атомами кислорода и третью с атомом водорода (в простейшей карбоновой кислоте) или углерода. За счет негибризованной *p*-орбитали атома

**Формулы и названия некоторых предельных одноосновных карбоновых кислот и их кислотных остатков**

Формула	Номенклатура		Название кислотного остатка
	тривиальная	международная	
HCOOH	Муравьиная	Метановая	Формиат
CH <sub>3</sub> COOH	Уксусная	Этановая	Ацетат
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионат
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Масляная	Бутановая	Бутират
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	Изомасляная	2-Метилпропановая	Изобутират
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Валериановая	Пентановая	Валерат
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Капроновая	Гексановая	Капрат
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Стеариновая	Октадекановая	Стеарат

углерода и *p*-орбитали одного из атомов кислорода между ними образуется вторая связь π-типа (рис. 17.1).

\* **Предельными одноосновными карбоновыми кислотами** называют органические соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH, связанную с алкильным радикалом.

Первым представителем этого ряда является *муравьиная кислота* HCOOH, в которой карбоксильная группа связана с атомом водорода (рис. 17.2).

Общая формула гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот — C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub>. Выделяя карбоксильную группу, общую формулу можно изобразить C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH. В этом случае допускается *n* = 0, чтобы она включала и первый представитель ряда — муравьиную кислоту. Поскольку аналогично альдегидам карбоксильная группа может занимать только крайнее положение в углеродной цепочке, изомерии положения функциональной группы у карбоновых кислот нет. Для них характерна изомерия углеродного скелета.

**Номенклатура.** Для карбоновых кислот чаще используют тривиальные названия. Поскольку многие из этих соединений известны очень давно, то эти термины указывают скорее на источник выделения, чем на химическую структуру кислот. Например, жжение при укусе муравья вызывает муравьиная кислота (лат. *formica* — муравей); уксусная кислота впервые выделена из уксуса, образующегося при скисании вина; масляная кислота сообщает прогорклому маслу его типичный запах (лат. *butyrum* — масло); капроновая кислота входит в состав козьего жира (лат. *capra* — коза). Следует обратить внимание, что тривиальные названия альдегидов произошли от названий соответствующих карбоновых кислот.

Международные названия кислот получают добавлением к названию алкана с тем же числом углеродных атомов окончания

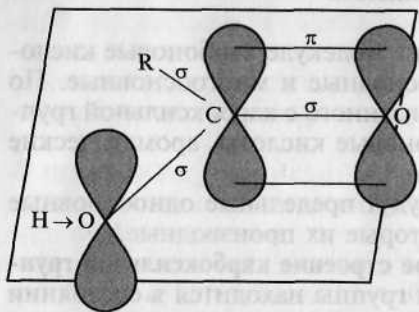


Рис. 17.1. Электронное строение карбоксильной группы

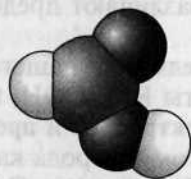
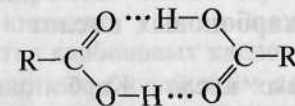


Рис. 17.2. Модель молекулы муравьиной кислоты

«-овая» и слова «кислота». Самую длинную углеродную цепь нумеруют, начиная от атома углерода карбоксильной группы.

В табл. 17.1 приведены формулы и названия важнейших кислот и названия их кислотных остатков RCOO<sup>-</sup>, используемые в номенклатуре солей и сложных эфиров.

**Физические свойства.** Молекулы карбоновых кислот подобно спиртам могут образовывать водородные связи друг с другом и с молекулами воды. При этом две молекулы кислоты связаны между собой двумя водородными связями. Это приводит к тому, что даже в парах молекулы низших кислот димерны:



Наличие прочных водородных связей обуславливает более высокие, чем для спиртов, температуры кипения карбоновых кислот, неограниченную растворимость в воде первых четырех представителей. С возрастанием молекулярной массы растворимость падает, высшие кислоты в воде практически нерастворимы.

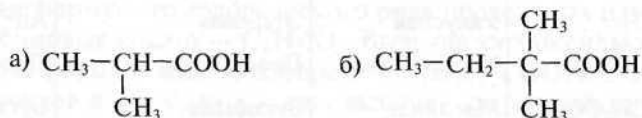
Кислоты с числом атомов углерода в молекуле *n* = 1—9 при комнатной температуре представляют собой жидкости, имеющие неприятный раздражающий запах; высшие карбоновые кислоты *n* ≥ 10 — твердые вещества, лишенные запаха вследствие малой летучести.



? 1. Какие вещества называют карбоновыми кислотами? Приведите примеры. Какую функциональную группу называют карбоксильной? Какова этимология этого слова?

2. Почему карбоксил считают самостоятельной функциональной группой, а не рассматривают как сочетание карбонильной и гидроксильной групп?

3. Назовите согласно международной номенклатуре следующие карбоновые кислоты:



4. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2,3-диметилбутановая кислота; б) 3-этилпентановая кислота; в) 2-бромпропановая кислота; г) стеариновая кислота.

5. Молярная масса предельной одноосновной карбоновой кислоты равна 256 г/моль. Какова ее молекулярная формула?

6. Какие признаки верно отражают физические свойства уксусной кислоты: а) при комнатной температуре бесцветная жидкость; б) газообразное вещество; в) без запаха; г) с характерным запахом; д) плохо растворима в воде; е) неограниченно растворима в воде; ж) слабый электролит; з) сильный электролит?

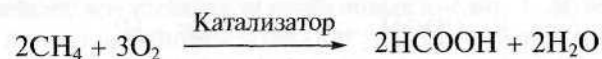
7. Массовая доля углерода в предельной одноосновной карбоновой кислоте составляет 54,6%. Определите формулу этой кислоты.

## 17.2. Получение и химические свойства карбоновых кислот

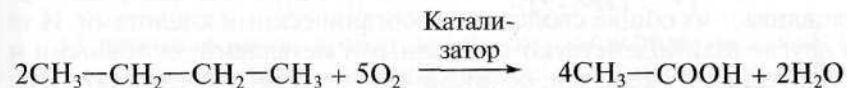
**Получение карбоновых кислот.** Карбоновые кислоты широко распространены в природе. Специальные железы муравьев содержат резко пахнущую жгучую жидкость, с помощью которой насекомые обороняют от врагов свое жилище. Основную часть этой жидкости составляет муравьиная кислота. Во фруктах, овощах, ягодах содержатся многочисленные карбоновые кислоты: яблочная, лимонная, виноградная, щавелевая и др. При скисании молока в нем образуется молочная кислота.

В промышленности в большом количестве синтезируются предельные одноосновные монокарбоновые кислоты вплоть до  $\text{C}_6$  и кислоты с четным числом углеродных атомов до  $\text{C}_{18}$ . Для синтеза карбоновых кислот чаще всего используют реакции окисления.

1. **Окисление алканов.** Некоторые предельные одноосновные кислоты в промышленности получают окислением предельных углеводородов. Практическое значение имеет каталитическое окисление метана до муравьиной кислоты:



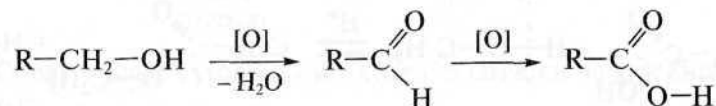
Другие алканы при окислении претерпевают разрыв углеродной цепи примерно посередине. Так, при каталитическом окислении бутана получают уксусную кислоту:



Техническое значение имеет окисление твердых алканов (парафинов). При этом углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  с длинной цепью ( $n \geq 25$ ) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей тяжелых металлов превращаются в смесь карбоновых кислот с длиной цепи  $n = 12-18$ , которая используется для получения мыла и других поверхностно-активных соединений:



2. **Окисление первичных спиртов и альдегидов.** Первичные спирты при окислении первоначально превращаются в альдегиды и далее в карбоновые кислоты:



В качестве окислителей используют растворы перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , раствор оксида хрома(VI) в серной кислоте.

**Химические свойства карбоновых кислот.** Общие свойства карбоновых кислот аналогичны свойствам слабых неорганических кислот. Карбоновые кислоты взаимодействуют с активными металлами с выделением водорода, реагируют с основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями более слабых кислот (по реакции ионного обмена). Кроме того, карбоновые кислоты обладают рядом специфических свойств. Прежде всего, это образование многочисленных производных и реакции по углеродному радикалу.

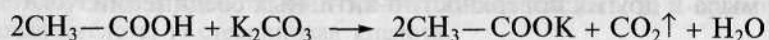
1. **Кислотные свойства.** Карбонильная и гидроксильная группы в карбоксиле оказывают друг на друга существенное влияние. В результате способность карбонильного фрагмента к реакциям присоединения практически утрачивается, а легкость отщепления ато-

ма водорода группы —ОН существенно возрастает. Таким образом, кислотные свойства карбоновых кислот значительно выше, чем у спиртов. В водном растворе низшие кислоты диссоциируют с образованием катиона водорода и аниона кислотного остатка:

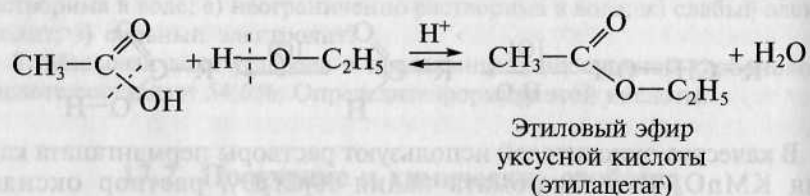


Однако равновесие этого процесса смещено влево, и карбоновые кислоты являются слабыми электролитами. Тем не менее они имеют кислую среду и изменяют окраску индикаторов.

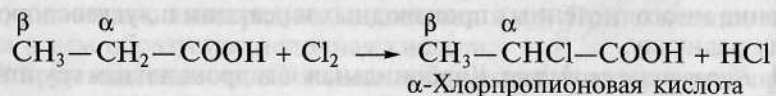
Наличие в растворе карбоновых кислот катионов водорода обуславливает их общие свойства с неорганическими кислотами. И те и другие взаимодействуют с активными металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями. В результате этих реакций образуются соли карбоновых кислот:



2. *Реакция этерификации.* При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты протекает обратимая реакция образования *сложных эфиров*, называемая *реакцией этерификации*:



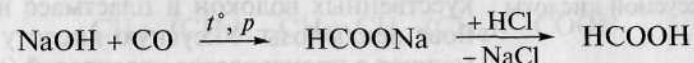
3. *Реакции по алкильному радикалу.* Важнейшей реакцией предельных карбоновых кислот по углеводородному радикалу, связанному с карбоксильной группой, является галогенирование. Влияние карбоксильной группы на углеводородный радикал заключается в том, что независимо от длины углеродной цепочки алкильного заместителя при взаимодействии карбоновых кислот с хлором или бромом образуются α-галогенпроизводные кислот:



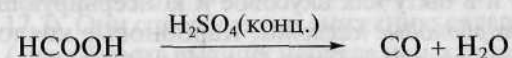
В названии продукта данной реакции использована рациональная номенклатура. Атомы углерода обозначают буквами латинско-

го алфавита (α, β, γ, δ и т.д.), начиная от соседнего с карбоксильной группой. В названии соединения перед тривиальным названием соответствующей кислоты указывают заместитель и его положение в углеродной цепочке.

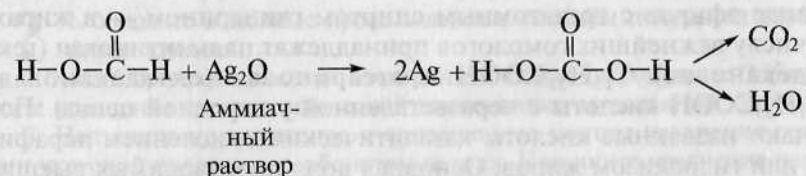
**Важнейшие представители карбоновых кислот.** 1. *Муравьиная кислота.* В промышленности муравьиную кислоту получают взаимодействием гидроксида натрия с оксидом углерода(II) при повышенных значениях температуры и давления:



Муравьиная кислота обладает рядом специфических свойств. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой (водотнимающее средство) образуется оксид углерода(II):



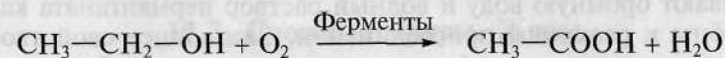
В молекуле муравьиной кислоты имеется альдегидная группа, поэтому она обладает свойствами альдегидов, например дает реакцию «серебряного зеркала»:



Образующаяся угольная кислота разлагается на углекислый газ и воду.

Благодаря этому свойству муравьиную кислоту применяют в промышленности в качестве сильного восстановителя. Она также обладает бактерицидным действием и используется в медицине (1,25%-й раствор в спирте называют *муравьиным спиртом*), для консервирования фруктовых соков, для дезинфекции пищевых емкостей. Формиат алюминия применяют в текстильной промышленности для пропитки тканей. Сложные эфиры муравьиной кислоты используют в качестве растворителей и душистых веществ.

2. *Уксусная кислота.* Эта кислота известна с глубокой древности. Она образуется при скисании вина на воздухе или под действием ферментов:



Уксусная кислота (рис. 17.3) — жидкость с резким запахом; смешивается с водой в любых соотношениях. Соли уксусной кис-

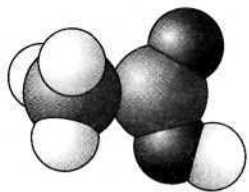


Рис. 17.3. Модель молекулы уксусной кислоты

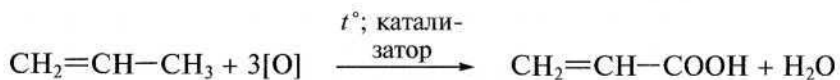
лоты (ацетаты) хорошо растворимы в воде за исключением ацетатов серебра и ртути(I). В отличие от муравьиной кислоты уксусная устойчива к окислению.

Из всех карбоновых кислот уксусная имеет наибольшее применение в промышленности. Основная часть получаемой кислоты используется для производства искусственных волокон и пластмасс на основе целлюлозы. Уксусную кислоту применяют в производстве красителей (инди-

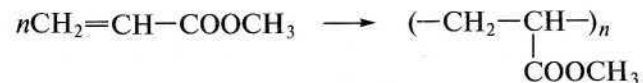
го), медикаментов (аспирин), ядохимикатов, органического стекла. Сама кислота и ее эфиры являются хорошими растворителями. Раствор уксусной кислоты (3—8%) используют в пищевой промышленности и в быту как вкусовое и консервирующее средство.

3. *Высшие карбоновые кислоты.* Карбоновые кислоты с числом углеродных атомов в молекуле более 10 широко распространены в природе, обычно они имеют четное число атомов углерода и неразветвленную цепь. Высшие карбоновые кислоты встречаются в виде сложных эфиров с низшими спиртами — в эфирных маслах, в виде сложных эфиров с высшими спиртами — в воске, в виде эфиров с трехатомным спиртом глицерином — в жирах. К числу важнейших гомологов принадлежат пальмитиновая (гексадекановая)  $C_{15}H_{31}COOH$  и стеариновая (октадекановая)  $C_{17}H_{35}COOH$  кислоты с неразветвленной углеродной цепью. Получают названные кислоты каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров. Основная доля производимых высших кислот идет на изготовление мыла и других поверхностно-активных веществ, а также стеариновых свечей.

4. *Непредельные карбоновые кислоты.* Карбоновые кислоты, в углеводородном радикале которых имеется одна или несколько кратных связей, называют *непредельными*. Простейшим представителем ряда непредельных карбоновых кислот является *пропеновая (акриловая) кислота*  $CH_2=CH-COOH$ . В промышленности акриловую кислоту получают окислением пропена в присутствии катализатора:



Непредельные кислоты сохраняют свойства алкенов: они обесцвечивают бромную воду и водный раствор перманганата калия, способны к реакциям присоединения. Важнейшее свойство непредельных кислот, их эфиров и нитрилов — способность к полимеризации. На этой реакции основано получение важных полимеров, например *полиметилакрилата*:



Полиметилакрилат используют для изготовления органического стекла (оргстекла) и художественной пластмассы.

Из высших непредельных кислот наиболее важной является *олеиновая*  $C_{17}H_{33}COOH$ :



Олеиновая кислота сочетает в себе свойства карбоновых кислот и алкенов: образует производные по карбонильной группе и способна к реакциям присоединения.

Непредельные кислоты входят в состав растительных жиров (см. подразд. 17.3). Они способствуют снижению содержания в крови холестерина. Способность высших непредельных кислот окисляться используют при изготовлении олифы из льняного и конопляного масел, в состав которых входит олеиновая кислота в виде сложных эфиров.

- ?
1. Укажите основные промышленные способы получения карбоновых кислот.
  2. Какой процесс называют электролитической диссоциацией? Напишите уравнение электролитической диссоциации муравьиной кислоты.
  3. Напишите молекулярное и сокращенное ионное уравнения реакции уксусной кислоты с карбонатом натрия. Напишите уравнение реакции гидролиза полученной соли. Какую реакцию среды имеет ее водный раствор?
  4. Какое вещество образуется при каталитическом гидрировании двойной углерод-углеродной связи олеиновой кислоты? Напишите уравнение реакции.
  5. Основность некоторой карбоновой кислоты в два раза меньше числа атомов водорода в ее молекуле. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой она разлагается с образованием оксида углерода(II), а также дает реакцию «серебряного зеркала». Какая это кислота? Напишите уравнения реакций.
  6. Сколько атомов кислорода содержатся в 92 г муравьиной кислоты?
  7. Достаточно ли 100 мл 97%-го раствора уксусной кислоты (плотность 1,04 г/мл) для растворения 100 г карбоната кальция? Сколько граммов ацетата кальция при этом получится?

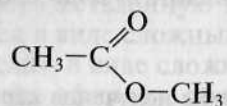
### 17.3. Сложные эфиры. Жиры

Важнейшими производными карбоновых кислот являются сложные эфиры.

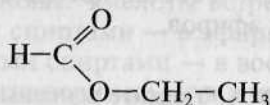
- ! Производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, называют **сложными эфирами**.

Общая формула сложных эфиров  $\text{RCOOR}'$ , где R и R' — углеводородные радикалы (для эфиров муравьиной кислоты R — атом водорода).

В химии используют несколько номенклатур для названия сложных эфиров. Самые длинные названия состоят из четырех слов и происходят от наименования соответствующей кислоты с указанием углеводородного заместителя, например метиловый эфир уксусной кислоты, этиловый эфир муравьиной кислоты. В русском языке приняты названия, состоящие из двух слов: уксуснометиловый эфир, муравьиноэтиловый эфир. Еще более кратко химики называют сложные эфиры подобно солям кислот (см. табл. 17.1), только вместо металла в названии указывают углеводородный радикал. Те же эфиры можно назвать метилацетат и этилформиат:



Метиловый эфир уксусной кислоты, уксуснометиловый эфир, метилацетат

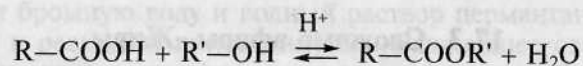


Этиловый эфир муравьиной кислоты, муравьиноэтиловый эфир, этилформиат

Сложные эфиры являются межклассовыми изомерами карбоновых кислот и для насыщенных R и R' имеют общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Структурная изомерия может быть связана с длиной углеродной цепи в заместителях (приведенные выше метилацетат и этилформиат изомерны) и строением углеродного скелета.

Сложные эфиры низших карбоновых кислот представляют собой летучие жидкости, многие из которых обладают приятным фруктовым или цветочным запахом. Они практически не растворимы в воде и имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им карбоновые кислоты. Это связано с тем, что в молекулах сложных эфиров отсутствуют межмолекулярные водородные связи.

**Получение сложных эфиров.** В основе получения сложных эфиров лежит реакция этерификации между карбоновой кислотой и спиртом:



Реакция катализируется сильными кислотами. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с этиловым спиртом получа-

ется сложный эфир, который называют этиловым эфиром уксусной кислоты, или этилацетатом:



Обратимость реакции этерификации серьезно осложняет ее практическое использование. Равновесие смещают вправо, удаляя из реакционной смеси воду.

**Химические свойства сложных эфиров.** Сложноэфирный фрагмент достаточно устойчив к действию различных реагентов. Легко протекают лишь реакции горения (до углекислого газа и воды) и гидролиза.

1. *Гидролиз.* В присутствии кислот сложные эфиры гидролизуются. Гидролиз можно рассматривать как реакцию, обратную получению эфиров:



В присутствии щелочей гидролиз необратим, так как образуется соль, не вступающая в реакцию со спиртом:



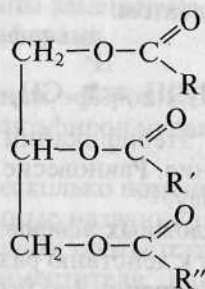
2. *Горение.* Многие сложные эфиры являются легковоспламеняющимися жидкостями и сгорают с образованием углекислого газа и воды:



**Жиры.** К сложным эфирам природного происхождения относятся жиры. Люди начали использовать жиры в повседневной жизни гораздо раньше, чем изучили их химическое строение. Животные и растительные жиры являются одним из основных компонентов пищи, их используют в качестве смазки, косметического средства, топлива для освещения улиц и жилищ. Начало систематических исследований жиров связано с именем французского химика Мишеля Эжена Шевреля. В 1811 г. М. Э. Шеврель показал, что при гидролизе жиров как животного, так и растительного происхождения образуются глицерин и карбоновые кислоты. Так были открыты восемь неизвестных ранее карбоновых кислот: стеариновая, олеиновая, масляная, капроновая и др. Однако вывод о том, что жиры являются сложными эфирами глицерина и жирных кислот был сделан не М. Э. Шевредем, а Ж. Дюма и П. Пельтье в 1839 г.

- ! **Жирами** называют сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.

Общая формула жиров:



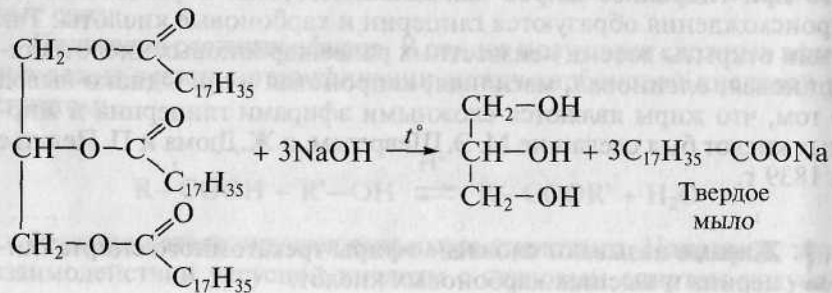
В состав природных жиров входят остатки предельных и непредельных кислот, содержащих четное число углеродных атомов и неразветвленный углеродный скелет. Перечислим некоторые из них: масляная кислота  $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$ , пальмитиновая кислота  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ , стеариновая кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , олеиновая кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ .

Жиры, образованные предельными кислотами (масляной, пальмитиновой, стеариновой и др.), имеют, как правило, твердую консистенцию. Это жиры преимущественно животного происхождения. С увеличением длины углеводородного радикала температура плавления жира увеличивается.

Если в состав жира входят остатки непредельных кислот (например, олеиновой), жиры представляют собой вязкие жидкости; их часто называют маслами. *Масла* — это жидкие жиры преимущественно растительного происхождения.

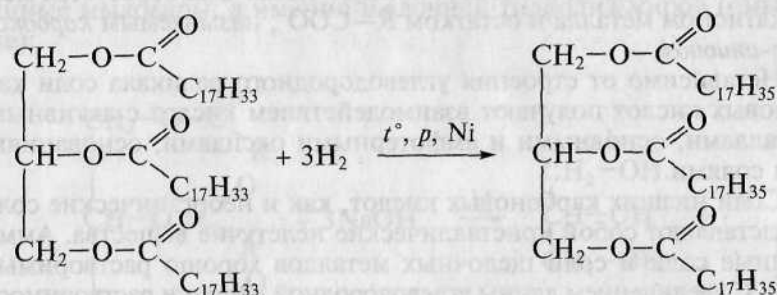
Природные жиры, как правило, являются смешанными сложными эфирами, т.е. в состав их молекул входят остатки разных кислот. Жиры не растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях: бензоле, тетрахлорметане, гексане.

Щелочной гидролиз жиров приводит к образованию глицерина и солей высших карбоновых кислот, называемых *мылами*. Поэтому реакцию сложных эфиров со щелочами называют *омылением*. Например, при нагревании тристеарата глицерина с водным раствором гидроксида натрия образуется стеарат натрия — твердое мыло:



В незначительной степени гидролиз протекает и при хранении жира под действием влаги, света и тепла. Жир прогоркает — приобретает неприятный вкус и запах, обусловленные образующимися кислотами.

Остатки непредельных кислот в жирах сохраняют свойства алкенов. Например, растительное масло обесцвечивает бромную воду и окисляется водным раствором перманганата калия, также его обесцвечивая. Эти свойства обусловлены присутствием в молекуле двойных углерод-углеродных связей. Важным промышленным процессом является гидрирование растительных жиров, т.е. присоединение водорода по кратным связям с образованием предельных жиров. Например, жидкий триолеат глицерина при гидрировании превращается в твердый тристеарат:



Гидрированием растительных масел получают твердый продукт, называемый *саломасом*. Он идет на изготовление маргарина и других продуктов питания.

Двойные связи непредельных кислот в жидких жирах сохраняют способность к полимеризации под влиянием кислорода воздуха с образованием твердых полимерных пленок. Это свойство используют при изготовлении олифы и лаков из льняного и конопляного масел.

Жиры играют важную роль в природе. Они являются одним из источников энергии живых организмов, которая выделяется при окислении этих соединений.

Помимо употребления в пищу жиры используют для изготовления мыла, смазочных материалов, косметических средств, жирных кислот, свечей, глицерина, олифы.

? 1. Какие производные карбоновых кислот называют сложными эфирами?

2. Какие химические соединения называют восками и жирами? Являются ли природные жиры и воски индивидуальными химическими веществами.

3. Сколько граммов этилового эфира уксусной кислоты можно получить из 11,5 г этанола и 30 г уксусной кислоты, если выход продукта составляет 80% от теоретического?

4. Как физические свойства жиров зависят от природы углеводородного радикала, входящего в кислотный остаток?

5. Сколько граммов триолеата глицерина необходимо подвергнуть гидролизу для получения 42,3 г олеиновой кислоты?

6. Растительное масло (условно чистый триолеат глицерина) массой 1 т подвергли каталитическому гидрированию и получили саломас с выходом 90%. Сколько пачек маргарина по 250 г можно изготовить из этого количества саломаса, если его содержание в маргарине 80%?

## 17.4. Соли карбоновых кислот. Мыла

**Соли карбоновых кислот.** Это один из немногих типов органических соединений, имеющих ионную связь. Она образуется между катионом металла и остатком  $R-COO^-$ , называемым *карбоксилат-анионом*.

Независимо от строения углеводородного радикала соли карбоновых кислот получают взаимодействием кислот с активными металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями или солями.

Соли низших карбоновых кислот, как и неорганические соли, представляют собой кристаллические нелетучие вещества. Аммонийные соли и соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. С увеличением длины углеводородной цепочки растворимость солей карбоновых кислот в воде уменьшается.

Соли карбоновых кислот обладают как общими свойствами солей, так и имеют некоторые особенности.

1. *Гидролиз.* Поскольку карбоновые кислоты являются слабыми, их соли со щелочными металлами в водном растворе подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию:



2. *Реакции ионного обмена.* Сильные неорганические кислоты вытесняют карбоновые из растворов солей по реакции ионного обмена:

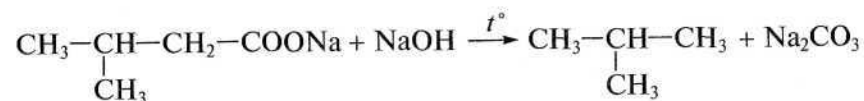


Превращение карбоновых кислот в соли и обратно часто используют для очистки или выделения кислот, а также для их идентификации.

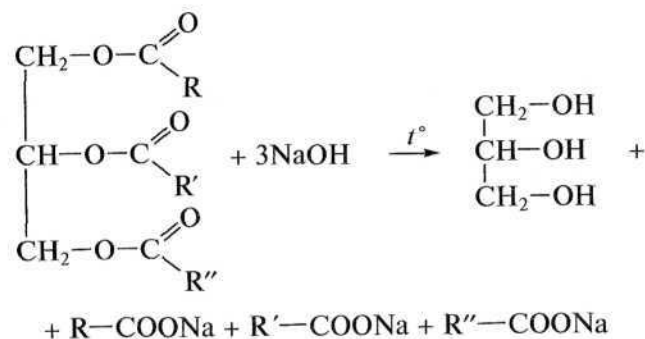
Растворимые в воде соли карбоновых кислот реагируют со щелочами и солями, если выполняется какое-либо из условий протекания реакций ионного обмена до конца:



3. *Пиролиз.* При нагревании солей карбоновых кислот со щелочами образуются углеводороды, содержащие на один углеродный атом меньше, чем в кислоте. Эту реакцию используют как лабораторный способ получения углеводородов заданного строения:



**Мыла.** Изготовление мыла — один из самых древних химических синтезов. Когда германские племена во времена Цезаря варили козье сало с поташем (техническим карбонатом калия), вымытым из пепла костров, они проводили ту же самую реакцию, которую осуществляют сейчас в грандиозных масштабах современные мыловары, а именно щелочной гидролиз жиров (омыление):



! Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот называют **мылами**.

Натриевые соли высших кислот, такие как пальмитат натрия  $C_{15}H_{31}COONa$ , стеарат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ , имеют твердое агрегатное состояние, калиевые соли: пальмитат калия  $C_{15}H_{31}COOK$ , стеарат калия  $C_{17}H_{35}COOK$  — жидкое (жидкое мыло). При изготовлении мыла в него добавляют душистые вещества, глицерин, красители, антисептики.

Очищающее действие мыла — сложный процесс. Молекула соли высшей карбоновой кислоты имеет полярную ионную часть ( $-COO^-Na^+$ ) и неполярный углеводородный радикал, содержащий 12—18 углеродных атомов. Полярная часть молекулы растворима в воде (*гидрофильна*), а неполярная — в жирах и других малополярных веществах (*гидрофобна*). В обычных условиях частицы жира или масла слипаются между собой, образуя в водной среде отдельную фазу. В присутствии мыла картина резко меняется. Неполярные концы молекулы мыла растворяются в каплях масла,

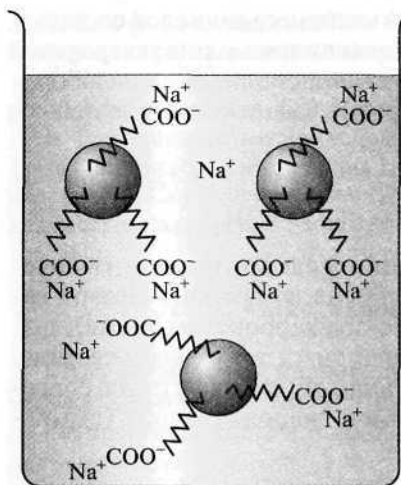


Рис. 17.4. Эмульгирование масла в воде в присутствии мыла

полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе. В результате отталкивания одноименных зарядов на поверхности масла оно разбивается на мельчайшие частицы, каждая из которых имеет ионную оболочку из анионов  $\text{COO}^-$ . Наличие этой оболочки предохраняет частицы от слипания, в результате чего образуется устойчивая эмульсия масла в воде.

Эмульгирование жира и сала, содержащих грязь, и обуславливает очищающее действие мыла (рис. 17.4).

В жесткой воде, содержащей ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , мыло теряет свою моющую способность. Это происходит в результате того,

что кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот не растворимы в воде. Вместо пены в воде образуются хлопья осадка, и мыло расходуется бесполезно:



Этого недостатка нет у синтетических моющих средств. Они представляют собой натриевые соли высших сульфокислот. Их получают взаимодействием высших спиртов с серной кислотой с последующей нейтрализацией щелочью:



Принцип действия синтетических моющих средств точно такой же, как и у мыла, однако они имеют некоторые преимущества. Во-первых, сульфокислоты являются сильными кислотами, поэтому их натриевые соли не подвергаются гидролизу, и растворы имеют нейтральную, а не щелочную реакцию. Во-вторых, синтетические моющие средства сохраняют свое действие в жесткой и даже морской воде, поскольку их кальциевые и магниевые соли растворимы. Вместе с тем остатки синтетических моющих средств

в сточных водах очень медленно разлагаются биологическим путем и вызывают загрязнение окружающей среды.

? 1. Предложите четыре способа получения ацетата кальция. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Почему мыло теряет свои моющие свойства в жесткой и морской воде? Как можно устранить жесткость воды?

3. При нагревании калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты с гидроксидом калия выделился газ, содержащий 81,8 % углерода и 18,2 % водорода. Как называется карбоновая кислота?

4. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 40 % (плотность 1,4 г/мл) потребуется для получения стеариновой кислоты из 100 г технического мыла, содержащего 70 % стеарата натрия?

5. Назовите все типы связей, реализующихся в пропионате натрия.

6. Соли карбоновых кислот широко используют в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок. Они выполняют роль консервантов, стабилизаторов, регуляторов кислотности. Назовите соли, имеющие следующие формулы и коды:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  (E 263);  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$  (E 283).

### 18.1. Классификация углеводов. Моносахариды

В клетках любых живых организмов содержатся органические вещества, которые называют углеводами. В животных клетках содержание углеводов составляет 1—2%, в растительных — достигает 85—90% от массы сухого вещества клетки. Углеводы играют большую роль в биологических процессах живых организмов.

! **Углеводами** (сахаридами) называют органические соединения, имеющие сходное строение и свойства, состав которых может быть выражен формулой  $C_n(H_2O)_m$  ( $n, m \geq 3$ ).

Это обстоятельство и объясняет исторически сложившееся название «углеводы», хотя с химической точки зрения оно не совсем верно.

**Классификация углеводов.** Классификация проводится по большому числу признаков. На рис. 18.1 приведена схема классификации углеводов по числу остатков моносахаридов в молекуле, по



Рис. 18.1. Классификация углеводов

числу углеродных атомов в моносахариде и природе карбонильной группы в нем, по отношению к окислителям.

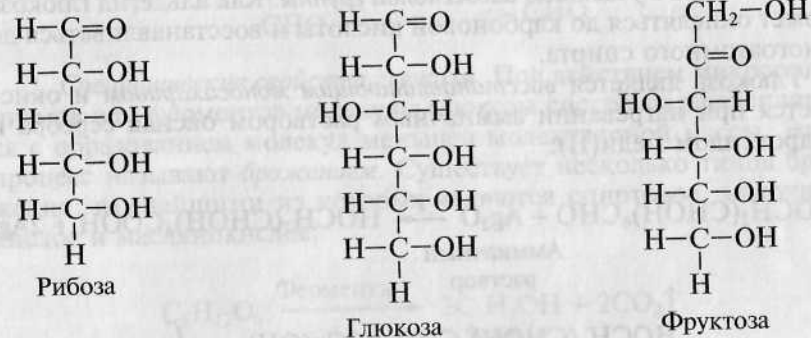
Углеводы, которые нельзя превратить гидролизом в более простые соединения, называют *моносахаридами*. Если углевод содержит несколько (от двух до десяти) остатков моносахаридов и образует их при гидролизе, его называют *олигосахаридом*. *Полисахариды* представляют собой природные полимеры, состоящие из нескольких сотен и даже тысяч остатков моносахаридов.

Если моносахарид содержит альдегидную группу и представляет собой альдегидоспирт, его называют *альдозой*. Если карбонильная группа находится не у первого углеродного атома, углевод является кетоспиртом и его называют *кетозой*. По числу углеродных атомов в молекуле моносахариды делят на *тетрозы* (четыре атома углерода), *пентозы* (пять атомов), *гексозы* (шесть атомов) и т.д. В природе чаще всего встречаются пентозы и гексозы.

Олигосахариды, способные вступать в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»), называют *восстанавливающими*, в противном случае — *невосстанавливающими*.

**Моносахариды.** Молекула любого углевода представляет собой неразветвленную цепочку углеродных атомов. Один из атомов углерода входит в состав карбонильной группы (альдегидной или кетонной), остальные связаны с гидроксильными группами.

Изображать молекулы моносахаридов удобно с помощью *проекционных формул Фишера*. Углеродная цепочка располагается вертикально вверх тем атомом углерода, к которому ближе карбонильная группа. Нумерация атомов углерода в цепи также начинается от верхнего атома. Формулы Фишера наглядно показывают взаимное расположение атомов водорода и гидроксильных групп в углеродной цепи:



Если при написании уравнения реакции не требуется детальная расшифровка структуры углевода, их формулы изображают в упрощенном виде.



**Глюкоза.** Представляет собой наиболее распространенный и, безусловно, наиболее важный моносахарид. Она содержится в соке винограда (отсюда еще одно название глюкозы — *виноградный сахар*), других ягод и фруктов; образуется при гидролизе сахарозы, клетчатки и крахмала. В крови человека содержится около 0,1 % глюкозы.

Молекулярная формула глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ . Она представляет собой альдегидоспирт, содержащий одну альдегидную и пять гидроксильных групп.

Глюкоза представляет собой белые игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде и имеющие сладкий вкус.

Глюкоза образуется в зеленых листьях растений из углекислого газа воздуха и воды под действием солнечного света. Этот процесс протекает только в присутствии особого вещества — хлорофилла — и называется *фотосинтезом*. Химические реакции, протекающие при этом, чрезвычайно сложны. Упрощенно фотосинтез можно описать уравнением:

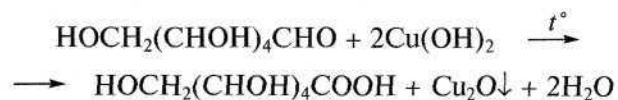
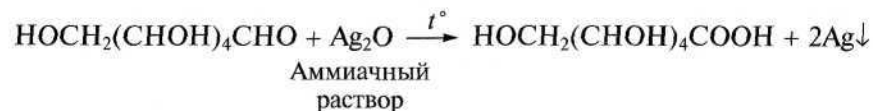


Роль фотосинтеза на Земле трудно переоценить. Это единственный источник кислорода в атмосфере нашей планеты и органического углерода всей живой природы. За счет фотосинтеза происходит связывание углекислого газа, что исключает его накопление в воздухе. Фотосинтез обеспечивает превращение световой энергии в химическую, которая затем в живых организмах способна превращаться в другие виды энергии.

Глюкоза как альдегидоспирт проявляет свойства многоатомных спиртов и свойства альдегидов, а также имеет ряд специфических особенностей.

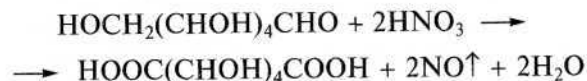
1. *Реакции с участием альдегидной группы.* Как альдегид глюкоза может окисляться до карбоновой кислоты и восстанавливаться до многоатомного спирта.

Глюкоза является *восстанавливающим моносахаридом* и окисляется при нагревании аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди(II):

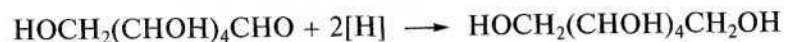


Образующееся соединение называют *глюконовой кислотой*.

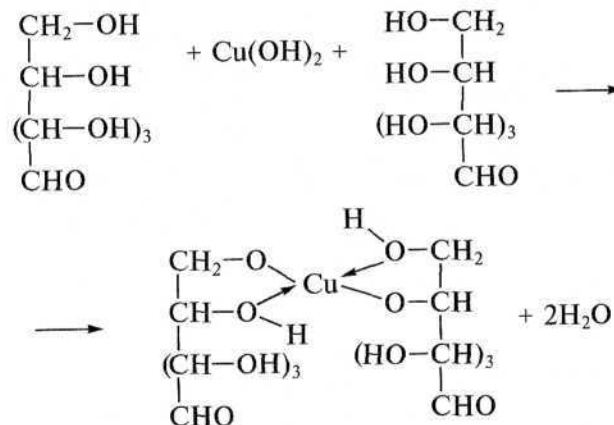
Более сильный окислитель — азотная кислота — окисляет не только альдегидную группу, но и шестой углеродный атом до карбоксила. Образующуюся двухосновную кислоту называют *сахарной*:



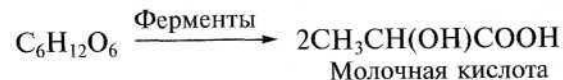
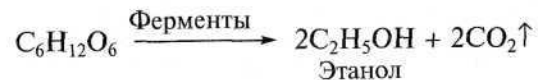
При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*:

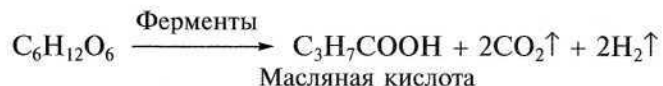


2. *Реакции с участием гидроксильных групп.* Глюкоза проявляет свойства многоатомных спиртов. Например, свежеприготовленный осадок гидроксида меди(II) реагирует с раствором глюкозы с образованием растворимой в воде комплексной соли ярко-синего цвета (уравнение приводится не для запоминания):



3. *Специфические свойства глюкозы.* Под действием микроорганизмов или ферментов молекулы глюкозы способны расщепляться с образованием молекул меньшей молекулярной массы. Этот процесс называют *брожением*. Существует несколько типов брожения, важнейшими из которых являются спиртовое, молочнокислое и маслянокислое:





В живом организме происходит окисление глюкозы кислородом воздуха, в результате которого образуется углекислый газ и выделяется большое количество энергии, необходимой для функционирования клетки.

Таким образом, глюкоза является своеобразным аккумулятором солнечной энергии:



**Фруктоза.** Наиболее важная из кетоз — фруктоза. Она широко распространена в растительном мире: содержится во фруктах, пчелином меде, входит в состав дисахарида сахарозы.

Фруктоза изомерна глюкозе и имеет молекулярную формулу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Она представляет собой *кетогексозу* с карбонильной группой у второго углеродного атома цепи.

Фруктоза — белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Она имеет более сладкий вкус, чем глюкоза и сахароза.

Фруктоза вступает во все реакции, характерные для многоатомных спиртов, например взаимодействует с осадком гидроксида меди(II). Однако наличие в молекуле вместо альдегидной группы кетонного фрагмента затрудняет реакции окисления фруктозы. Например, глюкоза окисляется бромной водой до глюконовой кислоты, а фруктоза к подобному превращению не способна. Эта реакция позволяет отличить альдозы от кетоз.

Как и все моносахариды, фруктоза не подвергается гидролизу.

1. С помощью каких реакций можно доказать наличие в глюкозе альдегидной и гидроксильных групп?

2. В двух пробирках без этикеток находятся растворы глюкозы и этиленгликоля. С помощью каких химических реакций можно различить эти вещества?

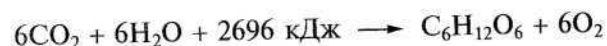
3. Как при помощи одного реактива распознать следующие вещества: уксусную кислоту, пропаналь, глюкозу, глицерин, метанол? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Требуется получить 2000 г 2%-го раствора фруктозы из 10%-го. Сколько миллилитров воды и сколько граммов 10%-го раствора необходимо взять для этого?

5. Найдите, сколько граммов глюкозы было подвергнуто спиртовому брожению, если при этом выделилось столько же углекислого газа, сколько его образуется при сгорании 80 мл метанола (плотность 0,80 г/мл), причем реакция горения протекает количественно, а выход продукта реакции брожения составляет 90%.

6. При сжигании 45 г глюкозы выделилось 704 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

7. Процесс фотосинтеза можно условно описать уравнением

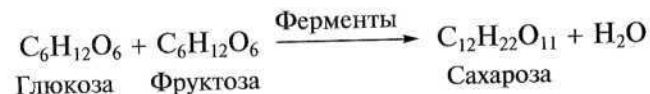


Каждый квадратный сантиметр поверхности Земли ежеминутно получает в среднем 2 Дж солнечной энергии. Сколько времени потребуется, чтобы в 10 листьях образовалась глюкоза массой 0,9 г, если площадь каждого листа 10  $\text{см}^2$ , а солнечная энергия используется только на 10%?

## 18.2. Дисахариды

Наряду с моносахаридами в природе широко распространены дисахариды. Это всем хорошо известная сахароза (тростниковый или свекловичный сахар), лактоза (молочный сахар), мальтоза (солодовый сахар). В дисахаридах связаны между собой два остатка моносахарида. С помощью реакции гидролиза можно разрушить связь между остатками дисахаридов и получить их в свободном состоянии. Таким образом, дисахариды в отличие от моносахаридов подвергаются гидролизу.

**Сахароза.** Представляет собой дисахарид; молекулярная формула  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Молекула сахарозы образована двумя молекулами моносахаридов: глюкозы и фруктозы. В клетках растений сахароза образуется под действием ферментов за счет отщепления от молекул воды:



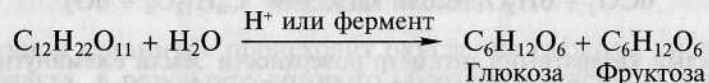
В 1953 г. французский химик Р. Лемье впервые в лабораторных условиях осуществил синтез сахарозы, который современники назвали «покорением Эвереста органической химии».

Сахароза — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, имеет сладкий вкус. Она содержится в соке сахарного тростника (14—16%), сахарной свеклы (16—21%) и некоторых других растений.

Сахароза не обладает восстановительными свойствами и не дает реакции «серебряного зеркала». У сахарозы сохраняются свойства многоатомных спиртов: она образует растворимые в воде соединения с гидроксидами металлов, в частности с гидроксидом кальция. Эту реакцию используют для выделения и очистки сахарозы на сахарных заводах.

При нагревании водного раствора сахарозы в присутствии сильных кислот или под действием фермента инвертазы происходит гидролиз этого дисахаридов с образованием смеси равных коли-

честв глюкозы и фруктозы. Эта реакция обратна процессу образования сахарозы из моносахаридов:

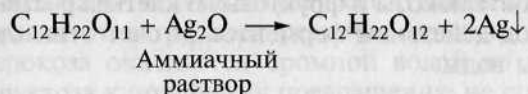


Полученную смесь называют *инвертным сахаром* и используют для производства карамели, подслащивания пищевых продуктов, для предотвращения кристаллизации сахарозы, получения искусственного меда, производства многоатомных спиртов.

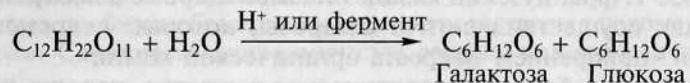
**Лактоза.** Этот дисахарид изомерен сахарозе и имеет молекулярную формулу  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Лактоза образована двумя гексозами: галактозой и глюкозой.

Лактоза входит в состав молока, где ее содержание составляет от 3 до 8 %. В промышленном масштабе лактозу получают как побочный продукт при производстве сыра. Она содержится в сыворотке — водном растворе, остающемся после извлечения белков молока. Молоко скисает, когда лактоза под действием бактерий превращается в молочную кислоту.

В отличие от сахарозы лактоза является восстанавливающим дисахаридом. Она реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди(II), окисляясь при этом в кислоту:



Кислотный или ферментативный гидролиз лактозы приводит к получению глюкозы и еще одного представителя моносахаридов — галактозы:



Лактоза, как и все углеводы, проявляет свойства многоатомных спиртов.

**Мальтоза.** Еще один дисахарид состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  — мальтоза. Тот факт, что при гидролизе мальтозы образуется только глюкоза, позволяет предположить, что ее молекула состоит из двух одинаковых структурных звеньев.

Мальтоза содержится в прорастающих зернах ячменя (солод), а также может быть получена при частичном гидролизе крахмала в присутствии ферментов. Практическое применение мальтоза находит в микробиологии как компонент питательных сред.

Мальтоза подобно лактозе проявляет восстановительные свойства. При окислении аммиачным раствором оксида серебра и гид-

роксидом меди(II) она превращается в соответствующую карбоновую кислоту.

При кислотном или ферментативном (под действием фермента мальтазы) гидролизе мальтоза дает единственный моносахарид — глюкозу.

Как многоатомный спирт мальтоза образует простые и сложные эфиры; дает растворимые в воде соединения с гидроксидами металлов.

- ?
1. В чем заключаются различия в строении молекул моносахаридов и дисахаридов?
  2. Остатки каких моносахаридов входят в состав известных вам дисахаридов? Какие из этих биоз являются восстанавливающими, какие — нет?
  3. С помощью какого реагента можно различить водные растворы глюкозы и сахарозы?
  4. Сахарозу массой 10 г растворили в 200 мл воды. Вычислите массовую долю вещества в растворе.
  5. Смешали 200 г 8%-го и 100 г 2%-го растворов мальтозы. Какова массовая доля углевода в полученном растворе?
  6. При гидролизе сахарозы получили 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Сколько граммов сахарозы было подвергнуто гидролизу?

### 18.3. Полисахариды

*Полисахариды* представляют собой природные полимеры, состоящие из многих сотен и даже тысяч моносахаридных звеньев, входящих в состав одной макромолекулы. Эти соединения можно рассматривать как продукты поликонденсации альдоз или кетоз. Если элементарным звеном полисахарида является остаток гексозы, его общую формулу можно записать в виде  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Но эта формула не дает полного представления о строении макромолекулы. Необходимо знать, какова природа моносахаридных звеньев и сколько их в каждой молекуле, как они связаны друг с другом, являются ли образующиеся гигантские молекулы линейными или разветвленными.

Наиболее важными среди полисахаридов являются крахмал и целлюлоза. Оба полисахарида образуются в растениях из глюкозы — основного продукта процесса фотосинтеза.

**Крахмал.** Элементарным звеном полимерной цепи крахмала являются остатки глюкозы; его общая формула  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Исследования показали, что крахмал представляет собой неоднородный продукт, состоящий из двух типов полимерных веществ. На долю растворимой в воде фракции, называемой *амилозой*, приходится около 20 % массы, оставшиеся 80 % — это не растворимый в воде *амилопектин*.

Амилоза представляет собой линейный полимер, в макромолекулах которого содержится порядка 200 остатков глюкозы.

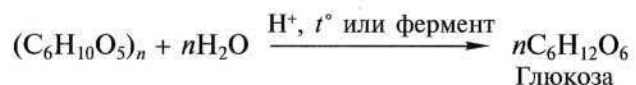
Структура амилопектина сложнее, чем амилозы. В состав макромолекулы входит более 1000 остатков глюкозы. В отличие от амилозы амилопектин представляет собой сильноразветвленную макромолекулу.

Помимо крахмала растительного происхождения в печени человека и животных обнаружен животный крахмал — *гликоген*. Он имеет структуру, очень похожую на амилопектин, с той лишь разницей, что его макромолекула еще более разветвлена.

Крахмал встречается в виде зерен белого цвета, форма и размеры которых характерны для каждого рода растений. Зерна крахмала не растворимы в холодной воде; если разрушить наружную мембрану растиранием, то крахмал в холодной воде *набухает*. В горячей воде мембрана зерен лопается, и крахмал образует *коллоидный раствор* (гель). При нагревании крахмала происходит разрушение макромолекул с образованием соединений с меньшей молекулярной массой — *декстринов*. За счет частичного отщепления воды декстрины приобретают желтую и золотисто-коричневую окраску. Этот процесс происходит при выпечке мучных кондитерских изделий, поскольку крахмал составляет основную часть пшеничной муки. В отличие от моно- и дисахаридов полисахариды не обладают сладким вкусом.

Как и все полисахариды, крахмал относится к невосстанавливающим углеводам.

При непродолжительном нагревании в присутствии растворов кислот или при участии ферментов крахмал легко гидролизуеться с образованием сначала цепей с меньшей молекулярной массой (декстринов), затем дисахарида мальтозы и, наконец, глюкозы:



Легкость гидролиза делает крахмал легко усваиваемой пищей для человека и животных.

Иод образует с крахмалом соединение сине-фиолетового цвета. Эта реакция является качественной для обнаружения как иода, так и крахмала.

Крахмал, являясь одним из продуктов фотосинтеза, широко распространен в природе. Для различных растений он является запасным питательным материалом и содержит главным образом в плодах, семенах и клубнях. Наиболее богато крахмалом зерно злаковых растений: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%). В клубнях крахмальные зерна плавают в клеточном соке, поэтому картофель является основным сырьем для получения крахмала. В злаках час-

тицы крахмала плотно склеены белковым веществом клейковиной.

Для организма человека крахмал наряду с сахарозой служит основным поставщиком углеводов — одного из важнейших компонентов пищи. Под действием ферментов крахмал гидролизуеться до глюкозы, которая окисляется в клетках до углекислого газа и воды с выделением энергии, необходимой для функционирования живого организма. Из продуктов питания наибольшее количество крахмала содержится в хлебе и других мучных изделиях, крупах, картофеле.

В промышленности крахмал получают в основном из картофеля, риса или кукурузы. Этот процесс сводится к отделению крахмальных зерен от остальных составляющих клетки отмытием водой.

В значительных количествах крахмал перерабатывают на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в пищевой промышленности. Из продуктов гидролиза получают пищевой спирт, молочную кислоту и другие ценные продукты. Крахмал используют как клеящее средство, применяют для отделки тканей. В медицине на основе крахмала готовят некоторые мази и присыпки.

**Целлюлоза.** Наиболее распространенным в природе полисахаридом является целлюлоза, или клетчатка. Этот полисахарид имеет состав, который описывается формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Структурное звено целлюлозы также представляет собой остаток глюкозы, однако пространственное расположение гидроксильных групп в этом полимере иное.

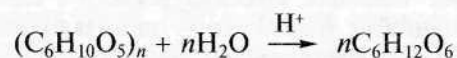
Относительная молекулярная масса макромолекул колеблется от 250 тысяч до одного миллиона и более. Это указывает на то, что в молекулах содержится более 1500 остатков глюкозы. Степень разветвления молекулы очень мала, линейные участки содержат 1000 и более звеньев. По данным электронной микроскопии эти длинные цепи вытянуты и уложены пучками, причем они удерживаются друг возле друга межмолекулярными водородными связями, образованными между многочисленными соседними ОН-группами. Эти пучки сплетены подобно веревкам и образуют волокна, различимые глазом.

Чистая целлюлоза — твердое белое вещество, имеющее волокнистую структуру. Она нерастворима в воде и органических растворителях. Целлюлоза горит, а при нагревании без доступа воздуха разлагается с образованием водяных паров и углерода (древесный уголь). Сладкого вкуса целлюлоза не имеет.

Небольшие различия в строении молекул крахмала и целлюлозы значительно отражаются на их физических и химических свойствах.

1. *Гидролиз.* В отличие от крахмала клетчатка гидролизуеться с трудом. Даже длительное кипячение в водных растворах сильных

кислот не приводит к полному расщеплению макромолекулы до глюкозы:

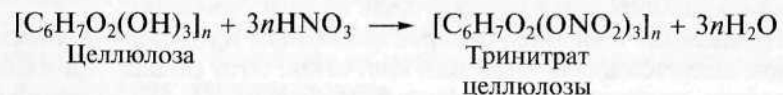


Кислотный гидролиз целлюлозы называют *осахариванием*.

Ферментов, способных расщеплять целлюлозу, в пищеварительном тракте человека нет. Поэтому человек в отличие от травоядных животных не может переваривать клетчатку, но она служит балластным веществом, необходимым для нормального питания.

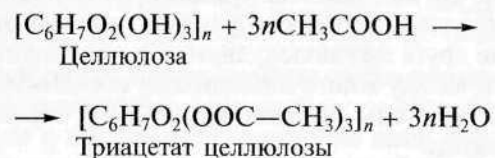
2. *Образование сложных эфиров*. Каждое элементарное звено молекулы целлюлозы имеет три гидроксильные группы. Если их выделить в структурном звене целлюлозы, формулу этого полисахарида можно записать так:  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ . Гидроксильные группы целлюлозы могут участвовать в образовании сложных эфиров как с органическими, так и с неорганическими кислотами.

При обработке целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*) образуется *тринитрат целлюлозы*:



Тринитрат целлюлозы используют для изготовления бездымного пороха и взрывчатых веществ. Ранее тринитрат целлюлозы применяли для изготовления кино- и фотопленки, лаков. Его главный недостаток — легкая горючесть с образованием токсичных оксидов азота.

Под действием уксусной кислоты целлюлоза превращается в триацетат целлюлозы:



Полученное вещество является представителем важнейшего промышленного продукта — искусственных волокон.

*Искусственными волокнами* называют полимерные нити, которые представляют собой химически модифицированные природные полимеры. Триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана и этанола, образующийся вязкий раствор продавливают через колпачки с множеством мельчайших отверстий — *фильеры*. Тонкие струи раствора пропускают через шахту, в которой противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель

испаряется, и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные нити, из которых изготавливают ткань — ацетатный шелк. Ацетат целлюлозы менее горюч, чем нитрат, поэтому из него изготавливают также безопасную фото- и кинопленку, а также органическое стекло.

Целлюлоза является основной частью стенок растений. Относительно чистой целлюлозой являются волокна хлопчатника, джута и конопли. Древесина содержит от 40 до 50 % целлюлозы, солома — 30 %. Целлюлоза растений служит питательным веществом для травоядных животных, в организме которых имеются расщепляющие клетчатку ферменты.

Из целлюлозы изготавливают многочисленные искусственные волокна, полимерные пленки, пластмассы, бездымный порох, лаки. Большое количество целлюлозы идет на производство бумаги. Осахариванием целлюлозы получают глюкозу, поступающую на изготовление этилового спирта. Этанол, полученный таким путем, называют *гидролизным*.

? 1. Каково строение молекул полисахаридов? Какие полисахариды вы знаете?

2. Найдите черты сходства и различия в строении, физических и химических свойствах крахмала и целлюлозы.

3. Какие волокна называют искусственными? Опишите технологический процесс получения ацетатного волокна из целлюлозы.

4. Сколько крахмала можно получить из картофеля, собранного с площади 10 га, если урожай составляет 170 ц/га, содержание крахмала в клубнях — 20 %, а выход крахмала в процессе извлечения — 90 % от теоретически возможного?

5. При гидролизе 500 кг древесных опилок, содержащих 50 % целлюлозы, получили 70 кг глюкозы. Вычислите массовую долю выхода продукта реакции.

6. Блузка из ацетатного волокна весит 144 г. Сколько граммов целлюлозы потребовалось для производства ткани, пошедшей на пошив блузки?

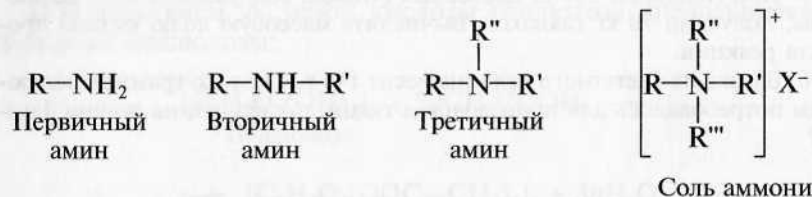
### 19.1. Гомологический ряд предельных аминов. Изомерия и номенклатура

Помимо атомов углерода, водорода и кислорода в состав органических соединений могут входить атомы азота. Такие вещества называют *азотсодержащими*.

Наиболее важными азотсодержащими органическими веществами являются амины.

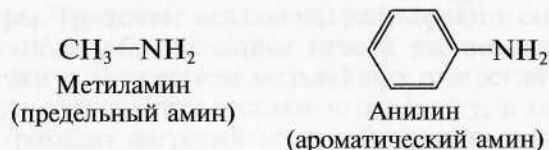
! **Аминами** называют органические производные аммиака, в которых один, два или все три атома водорода замещены на углеводородный радикал.

**Классификация и изомерия аминов.** По числу углеводородных радикалов, содержащихся в молекуле, амины делят на первичные, вторичные и третичные. Следует обратить внимание на то, что смысл этих терминов отличается от аналогичных названий спиртов. Радикалы R, R' и R'' в одной молекуле могут быть как одинаковыми, так и разными:



Группу  $-NH_2$  в первичных аминах называют *аминогруппой*. Аналогично аммиаку амины способны образовывать четвертичные аммониевые соли.

По типу углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают амины *предельные* и *ароматические*:



Для аминов характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения функциональной группы:

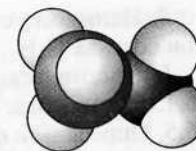
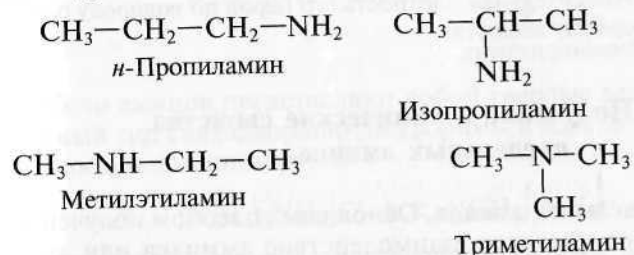


Рис. 19.1. Модель молекулы метиламина

**Гомологический ряд предельных аминов.** Простейшим амином является производное аммиака, в котором один атом водорода замещен на метильный радикал — метиламин  $CH_3NH_2$  (рис. 19.1). Начиная со следующего представителя гомологического ряда, у аминов наблюдается структурная изомерия:



Общая формула предельных алифатических аминов  $C_nH_{2n+3}N$ . Если известно, что амин первичный, его общую формулу можно записать в виде  $C_nH_{2n+1}NH_2$ , выделив при этом аминогруппу.

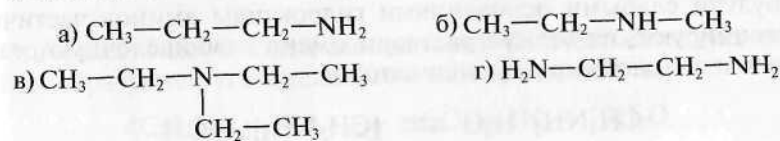
Названия простейших аминов составляют, перечисляя в алфавитном порядке заместители при атоме азота с добавлением слова «амин». Для одинаковых радикалов используют приставки «ди-» и «три-».

**Физические свойства аминов.** Метиламин, диметиламин, три-метиламин и этиламин представляют собой газообразные вещества; следующие представители гомологического ряда — жидкости, а высшие амины — твердые вещества. Газообразные и жидкие амины обладают запахом, напоминающим запах аммиака. Низшие амины хорошо растворимы в воде.

? 1. Какие органические вещества называют аминами? Какую функциональную группу называют аминогруппой? Все ли амины содержат аминогруппу?

2. Как классифицируют амины по числу и природе углеводородных радикалов? Сравните смысл терминов «первичный», «вторичный» и «третичный» применительно к спиртам и аминам.

3. Назовите согласно международной номенклатуре следующие амины:

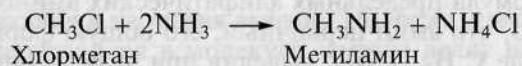
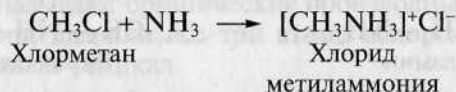


4. Напишите структурные формулы всех изомерных первичных аминов состава  $C_4H_{11}N$  и назовите их.

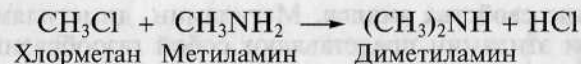
5. Органическое вещество содержит 38,7% углерода, 45,15% азота и 16,15% водорода. Относительная плотность его паров по водороду равна 15,5. Определите формулу вещества.

## 19.2. Получение и химические свойства предельных аминов

**Получение предельных аминов.** Основным способом получения предельных аминов является взаимодействие аммиака или аминов с галогенпроизводными. При нагревании алкилгалогенидов с аммиаком при повышенном давлении происходит замещение атома галогена на аминогруппу с образованием соли. Для того чтобы в результате реакции получить свободный амин, необходимо брать двукратный избыток аммиака:

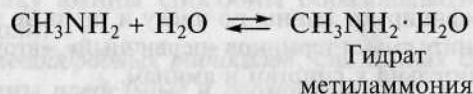


Аналогично протекают реакции с первичными или вторичными аминами. Упрощенно уравнения данных реакций можно изобразить так:



**Химические свойства предельных аминов.** Свойства аминов представлены прежде всего реакциями по атому азота.

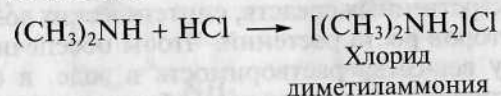
1. *Основные свойства аминов.* Благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома азота амины проявляют основные свойства. При растворении в воде амины подобно аммиаку частично с ней взаимодействуют с образованием оснований — гидратов:



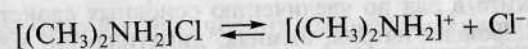
Будучи слабыми основаниями гидроксиды аминов частично диссоциируют, их водные растворы имеют слабощелочную реакцию и изменяют окраску индикаторов:



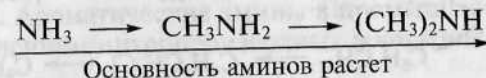
Как и аммиак, амины образуют соли с органическими и неорганическими кислотами:



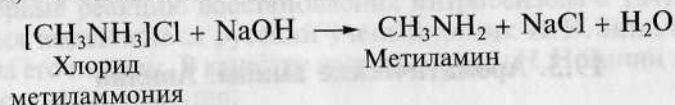
Соли аминов представляют собой твердые вещества, имеющие ионный тип связи; хорошо растворимы в воде; в водных растворах полностью диссоциируют:



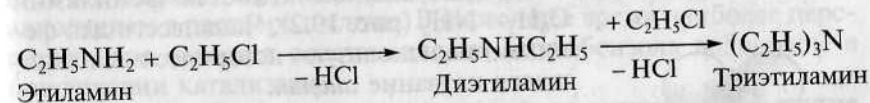
Основность аминов определяется главным образом числом и природой заместителей при атоме азота. Алкильные заместители увеличивают электронную плотность на атоме азота, при этом основность амина возрастает. Следовательно, метиламин — более сильное основание, чем аммиак, а основные свойства диметиламина выше, чем у метиламина:



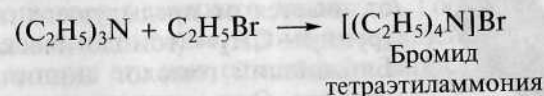
В щелочной среде соли аминов претерпевают реакцию ионного обмена, что позволяет получать амины из их солей:



2. *Алкилирование.* Взаимодействие аминов с галогеналканами позволяет получать вторичные и третичные амины из первичных, например:



Третичные амины также реагируют с галогеналканами, при этом образуются так называемые четвертичные алкиламмониевые соли:



3. *Горение.* Газообразные амины горят. В качестве продуктов горения образуются углекислый газ, азот и водяной пар:



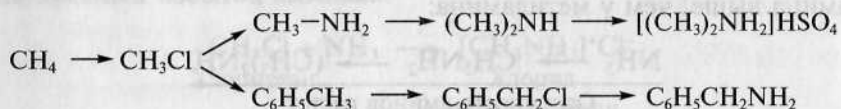
Амины очень широко применяют в органическом синтезе. Они служат промежуточными продуктами синтеза большого числа синтетических лекарственных средств, синтетических волокон, пластмасс, стимуляторов роста растений. Чтобы обеспечить сложному органическому веществу растворимость в воде, в его молекулу вводят аминогруппу и получают соль образующегося амина.

? 1. Почему амины называют органическими основаниями? Как проявляются основные свойства аминов?

2. Расположите в ряд по увеличению основных свойств следующие соединения: гидроксид натрия, аммиак, диметиламин, метиламин.

3. Напишите уравнения реакций *n*-пропиламина с бромоводородной кислотой, 1-хлорпропаном; уравнение реакции горения *n*-пропиламина.

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



5. Смешали 10 л газообразного метиламина и 10 г газообразного хлороводорода (н. у.). Какой газ останется в избытке и каков его объем?

### 19.3. Ароматические амины. Анилин

Если атом азота в молекуле амина связан хотя бы с одним ароматическим углеводородным радикалом, такой амин называют ароматическим.

Простейшим ароматическим амином является фениламин  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$  (рис. 19.2). Чаще всего для фениламина используют исторически сложившееся название *анилин*.

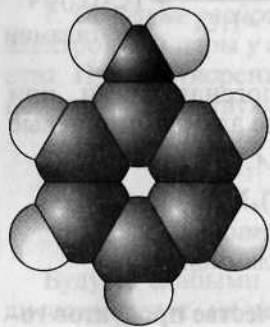
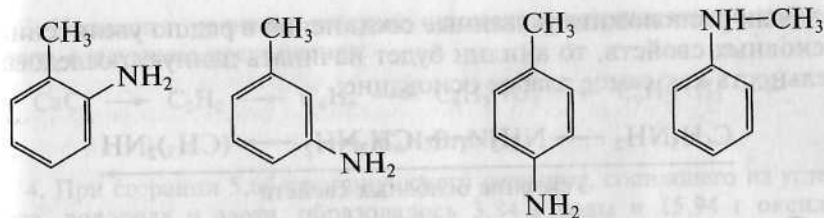


Рис. 19.2. Модель молекулы анилина

Анилин является первым представителем гомологического ряда ароматических аминов. Как и в любом другом гомологическом ряду, каждый последующий представитель отличается от предыдущего по составу на группу  $-\text{CH}_2-$  (гомологическая разность). Ближайший гомолог анилина имеет три изомера. Они отличаются взаимным положением метильной и аминогруппы в кольце. Четвертый изомер того же состава (N-метиланилин) относится к группе так называемых жирноароматических аминов:



*орто*-Толуидин (2-аминотолуол)    *мета*-Толуидин (3-аминотолуол)    *пара*-Толуидин (4-аминотолуол)    N-Метиланилин

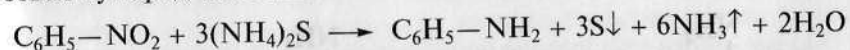
Общая формула ароматических аминов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{NH}_2$ . Для ближайших гомологов анилина обычно используют тривиальные названия (*о*-, *м*- и *п*-толуидины).

**Физические свойства.** Ароматические амины — бесцветные маслянистые жидкости, быстро темнеющие на воздухе вследствие окисления. Они обладают неприятным запахом и весьма ядовиты. Анилин мало растворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях.

**Получение.** Ароматические амины в промышленности получают восстановлением нитропроизводных ароматических углеводов:



Впервые реакцию восстановления нитробензола в 1842 г. осуществил выдающийся русский ученый-химик Н. Н. Зинин, и она названа его именем. В качестве восстановителя Н. Н. Зинин использовал сульфид аммония:



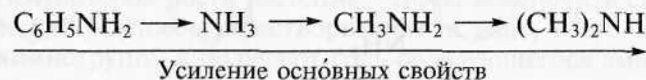
Впоследствии выяснилось, что восстановление можно проводить железными стружками в присутствии соляной кислоты или алюминием в растворе щелочи. В настоящее время наиболее перспективным является восстановление нитробензола водородом в присутствии катализатора.

По реакции Зинина получают не только анилин, но и другие ароматические амины. Это открытие дало мощный толчок развитию ряда важнейших отраслей органического синтеза, в частности анилинокрасочной и фармацевтической промышленности. По словам выдающегося немецкого химика А. Гофмана: «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в историю химии».

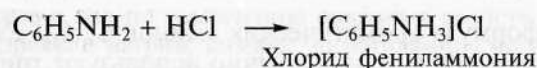
**Химические свойства.** Анилин, как и предельные амины, проявляет свойства основания. Однако бензольное кольцо уменьшает электронную плотность на атоме азота, поэтому анилин является основанием более слабым, чем предельные амины и даже аммиак.



Если расположить указанные соединения в ряд по увеличению основных свойств, то анилин будет начинать данную последовательность как самое слабое основание:



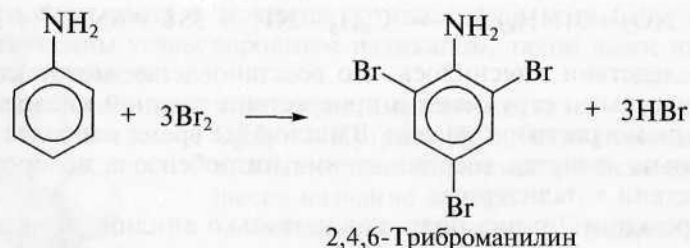
Тем не менее амины легко реагируют с кислотами, образуя растворимые в воде соли:



Действием на ароматические амины галогенпроизводных первичных углеводородов можно получить вторичные амины:



Благодаря наличию бензольного кольца ароматические амины вступают в реакции замещения. В реакциях данного типа прослеживается влияние аминогруппы на свойства бензольного кольца. Подобно гидроксильной группе в фенолах аминогруппа облегчает протекание реакций замещения в кольце и направляет вновь входящий заместитель в *орто*- и *пара*-положение, т. е. в положения 2, 4 и 6. Например, анилин легко (при комнатной температуре без катализатора) реагирует с бромной водой, в результате чего образуется белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Анилин широко применяют в органическом синтезе для получения красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, фотоматериалов, синтетических смол.

**?** 1. Какие органические вещества относят к группе ароматических аминов? Приведите название, молекулярную и структурную формулы первого представителя гомологического ряда ароматических аминов.

2. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических аминов, имеющих состав  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2$ . Назовите все вещества.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. При сгорании 5,64 г органического вещества, состоящего из углерода, водорода и азота, образовалось 3,84 г воды и 15,94 г оксида углерода(IV). Определите молекулярную формулу вещества.

5. Сколько граммов раствора анилина массовой долей 2 % может прореагировать с 2 мл 36%-й соляной кислоты (плотность раствора 1,18 г/мл)?

6. Бензол массой 390 г обработали смесью концентрированных серной и азотной кислот, причем выход продукта составил 75 % от теоретически возможного. Продукт реакции восстановили водородом, и выход продукта в этой реакции составил 80 %. Назовите конечный продукт и определите его массу.

7. При сжигании 46,5 г анилина выделилось 1698 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

## АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

## 20.1. Аминокислоты

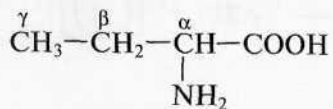
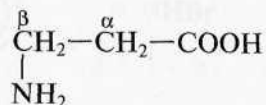
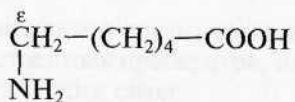
В молекулах сложных органических соединений могут содержаться две и более функциональные группы. Важными природными соединениями, содержащими две функциональные группы, являются аминокислоты.

! **Аминокислотами** называют органические соединения, в молекулах которых содержатся карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  и аминогруппа  $-\text{NH}_2$ .

Простейшим представителем этого класса соединений является аминокислота  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ , называемая *глицином* (рис. 20.1).

**Строение, классификация и номенклатура аминокислот.** В зависимости от взаимного расположения функциональных групп в углеводородной цепи различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислоты. Обозначение углеродных атомов при этом начинают с углерода, ближайшего к карбоксильной группе.

За основу номенклатуры берут название соответствующей карбоновой кислоты:

 $\alpha$ -Аминомасляная кислота $\beta$ -Аминопропионовая кислота $\epsilon$ -Аминокапроновая кислота

Наибольшее значение имеют  $\alpha$ -аминокислоты, поскольку они служат исходными веществами для синтеза белков в живых организмах. Число известных природных аминокислот относительно невелико: около 20. Названия и структурные формулы некоторых из них приведены в табл. 20.1. При составлении формул белков

используют буквенные обозначения аминокислот, представляющие сокращения от их тривиальных названий на латинском или русском языке.

$\alpha$ -Аминокислоты представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Многие из них обладают сладким вкусом.

**Получение аминокислот.** Аминокислоты получают двумя способами.

1. *Взаимодействие  $\alpha$ -галогенпроизводных карбоновых кислот с аммиаком.*

Аналогично получению первичных аминов из аммиака и галогеналканов,  $\alpha$ -аминокислоты могут быть получены действием из-

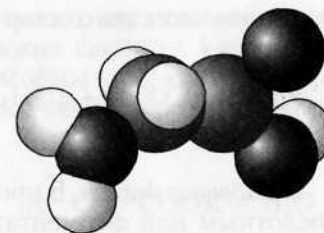


Рис. 20.1. Модель молекулы глицина

Таблица 20.1

## Некоторые аминокислоты

Название	Структурная формула	Обозначение*
Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Гли (Gly)
Аланин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ала (Ala)
Валин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Вал (Val)
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лей (Leu)
Фенилаланин	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Фен (Phe)
Серин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Сер (Ser)
Цистеин	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Цис (Cys)
Треонин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Тре (Thr)

\* В скобках дано сокращение названия аминокислоты на английском языке.

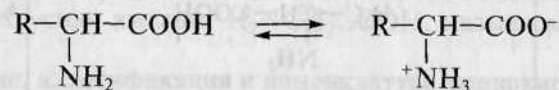
бытка аммиака на  $\alpha$ -хлор- или  $\alpha$ -бромпроизводные карбоновых кислот:



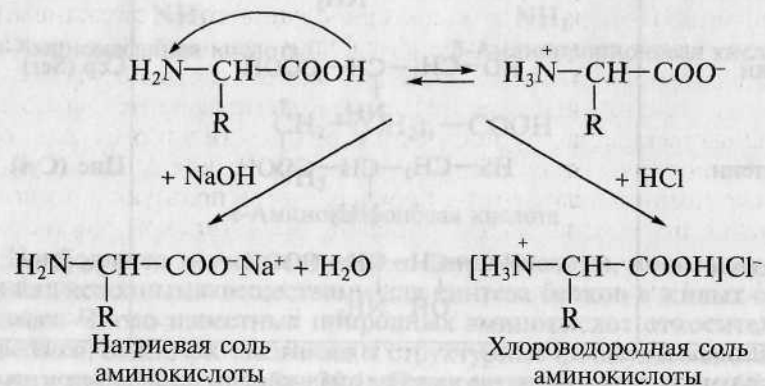
2. *Гидролиз белков.* В промышленности аминокислоты получают кислотным или ферментативным гидролизом природных белков и полипептидов с последующим разделением образующейся смеси на чистые аминокислоты. (Более подробно см. подразд. 20.2.)

**Химические свойства аминокислот.** Поскольку аминокислоты содержат две функциональные группы, они сочетают свойства и карбоновых кислот, и аминов, а также обладают некоторыми специфическими особенностями.

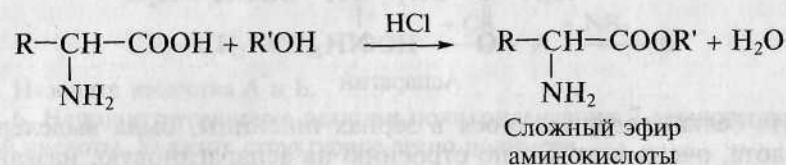
1. *Амфотерные свойства аминокислот.* Функциональные группы аминокислот имеют противоположные кислотно-основные свойства: кислотная карбоксильная группа способна отщеплять катион водорода, а основная аминогруппа — присоединять. Эти два эффекта взаимно усиливают друг друга, в результате чего в водном растворе аминокислоты существуют в виде так называемых *биполярных ионов*:



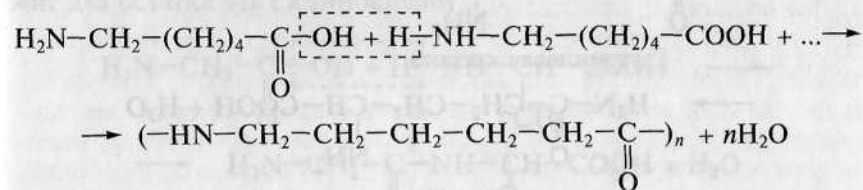
Какова реакция среды в растворе такой аминокислоты? Среда будет нейтральная, поскольку в растворе нет избытка ни катионов водорода  $\text{H}^+$ , ни гидроксид-анионов  $\text{OH}^-$ . Таким образом, аминокислоты — амфотерные органические соединения. Они проявляют свойства как кислот, так и оснований подобно амфотерным оксидам и гидроксидам, знакомым вам по курсу неорганической химии. Как амфотерные соединения аминокислоты способны реагировать как с основаниями, так и с кислотами с образованием солей:



2. *Образование сложных эфиров.* Помимо кислотно-основных свойств аминокислоты сохраняют многие свойства карбоновых кислот и аминов. В частности, они способны к реакции этерификации с образованием сложных эфиров. Реакция протекает в присутствии кислотного катализатора:



3. *Реакции конденсации.* Важнейшим свойством аминокислот является их способность реагировать друг с другом с образованием соединений полимерного характера. Например, при нагревании  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты происходит отщепление молекулы воды за счет карбоксильной группы одной молекулы и аминного фрагмента другой:



Полученный полимер называют *капроном* и используют для получения *синтетического волокна*.

4. *Специфические реакции аминокислот.*

- Аминокислоты, имеющие бензольное кольцо, реагируют с концентрированной азотной кислотой, образуя нитропроизводные желтого цвета. Эту качественную реакцию называют *ксантопротеиновой*.

- В щелочной среде при добавлении к раствору белка раствора солей меди(II) образуется характерное фиолетовое окрашивание. Данную качественную реакцию на белки называют *биуретовой*.

**Биологическая роль аминокислот.** Аминокислоты имеют исключительно важное значение для живых организмов не только как исходные вещества для построения полипептидов и белков, они сами выполняют ответственные физиологические функции. Кроме того, аминокислоты и их производные используют во многих отраслях промышленности: пищевой, медицинской, микробиологической, химической.

Первой аминокислотой, выделенной химиками из природных объектов, была аспарагиновая кислота. В живых организмах аспарагиновая кислота связывает токсичный аммиак, превращаясь в аспарагин:



Из белка, содержащегося в зернах пшеницы, была выделена кислота, очень похожая по строению на аспарагиновую, названная глутаминовой (лат. *gluten* — клейковина). В значительных количествах она содержится в мозге, сердечной мышце и плазме крови. Она также способна взаимодействовать с аммиаком, превращаясь в амид — глутамин. Это ее свойство используют при лечении некоторых нервных заболеваний (шизофрении, эпилепсии):



Глутаминовая кислота и ее соли усиливают вкус и аромат пищи. В качестве пищевых добавок с индексами E620 (сама глутаминовая кислота) и E621—625 (соли глутаминовой кислоты) эти вещества используют в качестве пищевых добавок. Для тех же целей применяют глицин (E640) и лейцин (E641).

Аминокислоты и их производные используют в качестве лекарственных средств в медицине. В аптеке можно купить глицин в таблетках. Этот препарат оказывает укрепляющее действие на организм и стимулирует работу мозга. Производимый в больших количествах лизин и метионин используют как добавку в рационе сельскохозяйственных животных. Синтетические аминокислоты — сырье для производства полиамидных синтетических волокон и изделий из этих полимеров.

1. Какие соединения называют аминокислотами? Какова их классификация по взаимному расположению функциональных групп?
2. Определите молекулярную формулу аминокислоты, содержащей 32,00 % углерода, 6,66 % водорода, 42,67 % кислорода и 18,67 % азота.
3. При взаимодействии 89 г  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты с гидроксидом натрия образовалась соль массой 100 г. Рассчитайте выход продукта (%) от теоретически возможного.

4. Сколько миллилитров аммиака потребуется для превращения 27,8 г бромуксусной кислоты в глицин, если аммиак берут в двукратном избытке, а его потери в реакции составляют 5 %?

5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих цепочке превращений:

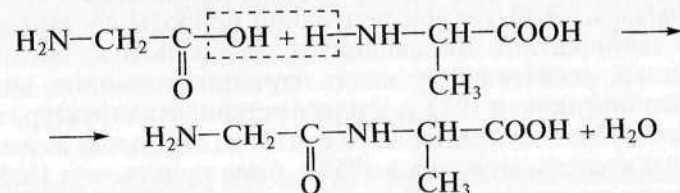


Назовите вещества А и Б.

6. Напишите уравнение реакции поликонденсации 7-аминогептано-вой кислоты. Укажите структурное звено полимера.

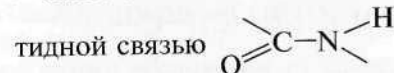
## 20.2. Пептиды

Одним из основных свойств аминокислот является способность к реакциям конденсации. Например, при взаимодействии глицина с аланином возможно образование продукта, который содержит два остатка этих аминокислот:



Группу атомов  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ , с помощью которой в молекуле связаны два остатка  $\alpha$ -аминокислот, называют *пептидной связью*, а продукт реакции — *дипептидом*. Дипептид, как и аминокислота, обладает свободными аминогруппой и карбоксильной группой. Следовательно, он способен взаимодействовать со следующей молекулой аминокислоты как по одной, так и по другой функциональной группе. Полученные продукты называют пептидами.

! **Пептиды** — органические соединения, содержащие два или более остатка  $\alpha$ -аминокислот, связанных между собой пептидной связью



По числу остатков аминокислот в молекуле различают дипептиды, трипептиды и т.д. (вплоть до полипептидов).

Полимерная цепь таких молекул представляет собой чередование пептидных связей с атомами углерода, содержащими аминокислотные остатки R (цв. вклейка, рис. 37).

Изображать молекулу пептида удобно с помощью буквенных обозначений аминокислот, приведенных в табл. 20.1. Слева изображают остаток аминокислоты, сохранившей аминогруппу, а справа — аминокислоту с незамещенным карбоксилем.

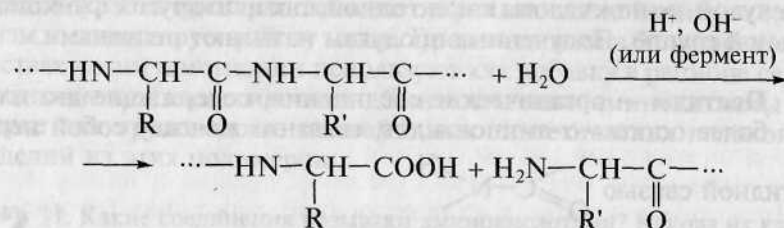
Например, дипептид, рассмотренный выше, будет иметь формулу  $\text{H}_2\text{N}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{COOH}$  или  $\text{Gly}-\text{Ala}$ .

Живые организмы могут сами синтезировать аминокислоты, из которых с помощью ферментов образуются пептиды. Однако некоторые аминокислоты поступают в организм человека только с пищей. Они называются *незаменимыми*; к ним относятся валин, лейцин, фенилаланин и некоторые другие (см. табл. 20.1).

Синтез пептидов возможен и искусственным путем. Начало целенаправленному синтезу полипептидов положил Э. Фишер, получивший в 1907 г. октадекапептид молекулярной массой 1213.

Искусственное получение природных полипептидов также возможно. Для этого необходимо знать, какие аминокислоты входят в состав молекулы, сколько аминокислот каждого вида в полимерной цепи, в какой последовательности они связаны между собой. Выдающимся достижением органической химии стал синтез *окситоцина*. Этот гормон пептидной природы состоит из остатков 9 аминокислот. Выдающемуся американскому биохимику В. Дю Виньо, посвятившему жизнь изучению гормонов, витаминов и антибиотиков, в 1932 г. удалось установить структуру окситоцина, а в 1954 г. осуществить его синтез из отдельных аминокислот. За эти исследования ему в 1955 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Основным химическим свойством пептидов является гидролиз. Эта реакция происходит в кислой или щелочной среде, а также под действием ферментов. Вода расщепляет пептиды по пептидной связи, при этом образуются фрагменты с меньшей молекулярной массой или отдельные аминокислоты. Анализ продуктов гидролиза позволяет установить строение исходного пептида:



Пептиды являются предшественниками более сложных природных веществ — белков, однако сами по себе также играют важную роль в природе. Например, один из простейших пептидов — трипептид *глутатион*  $\text{H}_2\text{N}-\text{Gln}-\text{Cys}-\text{Gly}-\text{COOH}$  встречается в большинстве живых клеток и относится к *гормонам*, т. е.

биологически активным веществам, участвующим в регуляции функций живого организма. Нонапептид *вазопрессин* представляет собой гормон, вырабатываемый задней долей гипофиза; он участвует в регулировании кровяного давления. Гормон *соматостатин* (14 остатков аминокислот) содержится в гипоталамусе, поджелудочной железе, желудочно-кишечном тракте. Он подавляет секрецию гипофизом гормона роста соматотропина, в результате чего взрослый человек прекращает расти.

- ?
1. Какие вещества называют пептидами? Что такое пептидная связь?
  2. Напишите уравнение реакции образования дипептида из молекул аланина и валина. Сколько изомерных дипептидов могут образоваться при этом?
  3. Сколько существует изомерных трипептидов, содержащих по одному остатку глицина, аланина и фенилаланина? Изобразите их формулы с помощью буквенных обозначений.
  4. При полном гидролизе 35,2 г дипептида образовалась смесь аминокислот массой 38,8 г. Определите молекулярную массу дипептида.
  5. При гидролизе 32 г дипептида в присутствии гидроксида натрия образовалось только одно вещество — натриевая соль некоторой аминокислоты. Масса соли составила 44,4 г. Установите формулу дипептида.

### 20.3. Белки

В первой половине XIX в. благодаря работам голландского врача и химика Г. Мульдера выяснилось, что неотъемлемую часть всех без исключения живых веществ на Земле составляют белки. Ученый сделал вывод, что белок «...без сомнения, важнейшее из всех известных тел органического царства, и без него, кажется, не может быть жизни на нашей планете». Белки стали уважительно именовать *протеинами* (греч. *protos* — первый).

Первый белок, очищенный от примеси соединений другой природы, был получен в 1728 г. Это был белок пшеничного зерна, называемый *клейковиной*.

! **Белками** называют природные полимеры, состоящие из большого числа остатков  $\alpha$ -аминокислот, связанных между собой пептидными связями.

Термин «белок» имеет славянское происхождение. После того как в XIX в. обнаружилось, что белки — главные компоненты живых клеток, все проявления жизни стали связывать только с ними. Символом начала жизни издревле считалось яйцо. Вот почему белок птичьих яиц дал название всему классу веществ.

**Структура белков.** В отличие от пептидов белки имеют большую молекулярную массу. Их вполне можно назвать полипептидами.

Таким образом, молекулы белков представляют собой длинные цепи, состоящие из остатков  $\alpha$ -аминокислот, связанных между собой пептидными связями.

В полимерную молекулу входят остатки тех же двадцати природных  $\alpha$ -аминокислот, из которых состоят пептиды (см. табл. 20.1).

Число аминокислотных звеньев в молекуле может колебаться от нескольких десятков до сотен тысяч. Это отражается на молекулярной массе белков, изменяющейся от 6500 (инсулин) до 32 млн (белок вируса гриппа).

**Физические свойства белков.** Свойства определяются тем, к какому типу белки относятся. Молекулы *фибрилярных белков* вытянуты в длину, нитеобразны и склонны группироваться одна возле другой с образованием волокон. Это основной строительный материал тканей: сухожилий, мускульных и покровных тканей. Такие белки в воде не растворимы.

Прочность белковых молекул просто поразительна! Человеческий волос прочнее меди и может соперничать со специальными видами стали. Пучок волос площадью  $1 \text{ см}^2$  выдерживает груз массой 5 т, а на женской косе в 200 тыс. волосинок можно поднять грузный КамАЗ массой 20 т.

*Глобулярные белки* свернуты в клубочки. В организме они выполняют ряд жизненных функций, требующих их подвижности и, следовательно, растворимости. Поэтому глобулярные белки растворимы в воде либо в растворах кислот или оснований. Из-за большого размера молекул образующиеся растворы являются коллоидными.

**Синтез белков.** В живых организмах синтез белков осуществляется из отдельных аминокислот или пептидов под действием ферментов. Живая клетка представляет собой уникальную химическую фабрику, в которой на синтез белковой молекулы требуется всего несколько секунд.

После успешного синтеза полипептидов химики направили свои усилия на получение белковых молекул искусственным путем. Чрезвычайно трудной начальной задачей синтеза является установление первичной структуры, надежно охраняемой природой. Это оказалось возможным только для относительно простых белковых молекул.

С 1945 г. английский биохимик Фредерик Сенгер приступил к изучению природного белка инсулина. Этот гормон поджелудочной железы регулирует в организме содержание глюкозы в крови. Нарушение синтеза инсулина приводит к сбою углеводного обмена и тяжелому заболеванию — сахарному диабету. Воспользовавшись всеми доступными ему методами и проявив огромное искусство, Ф. Сенгер расшифровал строение молекулы инсулина. Филигранная работа потребовала долгих 9 лет, но была вознаграждена Нобелевской премией по химии. На основе открытия

Ф. Сенгера в 1963 г. был завершен первый синтез инсулина из отдельных аминокислот. Это был триумф синтетической органической химии!

В настоящее время искусственное получение белков осуществляется не химическим, а микробиологическим путем с использованием микроорганизмов.

**Химические свойства белков.** Рассмотрим основные химические свойства белков.

1. *Денатурация.* При нагревании, под действием сильных кислот или оснований, солей тяжелых металлов и некоторых других реагентов происходит необратимое осаждение (*свертывание*) белков, называемое *денатурацией*. Крайняя легкость денатурации многих белков очень затрудняет их изучение.

Денатурация имеет не только отрицательные стороны. Вспомните хотя бы сваренные вкрутую яйца (свертывание белка). Похожим образом сворачивается белок молока — казеин; так получают творог — богатый белком пищевой продукт.

Большинство белков свертываются при температуре до  $100^\circ\text{C}$ . Именно поэтому все живое гибнет в огне, практически все — при кипячении в воде. В привычной для нас форме невозможна жизнь на «горячих» планетах Солнечной системы — Меркурии и Венере.

2. *Гидролиз.* Под действием ферментов, а также водных растворов кислот или щелочей происходит разрушение первичной структуры белка в результате гидролиза пептидных связей. Гидролиз приводит к образованию пептидов и аминокислот.

Гидролиз — основа процесса пищеварения. В организм человека ежедневно должно поступать с пищей 60—80 г белка. В желудке под действием ферментов (из группы пептидаз) и соляной кислоты белковые молекулы разрушаются по кирпичикам — аминокислотам. Попадая в кровь, они разносятся по всем клеткам организма, где участвуют в строительстве собственных белковых молекул, свойственных только данному виду.

3. *Качественные реакции белков:*

- *биуретовая реакция* — при действии на белки раствора солей меди(II) в щелочной среде возникает фиолетовое окрашивание;
- *ксантопротеиновая реакция* — при действии на белки концентрированной азотной кислоты образуется желтая окраска; при добавлении водного раствора аммиака желтая окраска переходит в оранжевую;

- *реакция определения серы в белках* — при горении белки издают характерный запах «жженого рога»; в этом легко убедиться, если поджечь шерстяную нитку или пучок волос; в значительной степени этот запах определяется содержанием в белках атомов серы.

**Биологическое значение белков.** Эпиграфом может служить выражение: «Жизнь — это способ существования белковых тел».

Перечислим основные функции белков.

1. *Ферментативная функция.* Большинство химических реакций в организме протекают в присутствии биологических катализаторов — ферментов, имеющих белковую природу. По сравнению с химическими катализаторами ферменты обладают уникальной активностью (увеличивают скорость реакции в миллиарды раз) и селективностью (каждый фермент катализирует одну реакцию или один тип превращений). В организме человека обнаружено более 2000 ферментов.

2. *Транспортная функция.* Белковые молекулы осуществляют перенос других молекул или ионов по тканям и органам. Так, белок крови гемоглобин переносит молекулы кислорода в каждую клетку живого организма.

3. *Структурная функция.* Фибриллярные белки — это строительный материал многих тканей: мышечных, опорных, покровных.

4. *Защитная функция.* Белки играют важную роль в иммунной системе организма. Существуют белки особого типа — антитела, способные распознавать и уничтожать чужеродные объекты: вирусы, бактерии, клетки.

5. *Сигнальная функция.* Белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы, поступившие от соседних клеток или окружающей среды. Например, действие света на сетчатку глаза воспринимается фоторецептором родопсином, имеющим белковую природу.

Поскольку физиологическая роль белков столь велика, они являются необходимой составной частью пищи.

? 1. Что представляет собой молекула белка? Как называют связи между соседними аминокислотами полимерной цепи? В чем отличие строения белков и полипептидов?

2. В чем заключается денатурация белка? Какие воздействия на белок могут привести к его денатурации?

3. Гидролиз белков до отдельных аминокислот возможен как в присутствии катионов водорода, так и под действием ферментов. Какой процесс протекает быстрее? В чем выражается специфичность действия ферментов?

4. Какие качественные реакции на белки вы знаете? Опишите их выполнение и визуальный эффект.

5. Как можно отличить шерстяную нить от синтетической?

6. Из курса биологии вспомните названия и функции белков, расскажите об их биологической роли.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

### 1. Свойства нерастворимых и растворимых оснований

Рассмотрите выданные вам в пробирках гидроксиды натрия, магния, кальция. Отметьте их агрегатное состояние и цвет. Прилейте в пробирки по 3—4 мл воды и взболтайте. Мутные жидкости отфильтруйте. К фильтратам добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдаете? Напишите уравнения диссоциации для щелочей.

### 2. Действие кислот и щелочей на индикаторы

Поместите в штатив 9 пробирок. В первые три пробирки налейте по 1 мл разбавленной серной кислоты, во вторые три пробирки — по 1 мл разбавленной соляной кислоты, в оставшиеся три пробирки — столько же разбавленной азотной кислоты. Добавьте в первую из каждой трех пробирок несколько капель лакмуса, во вторую — несколько капель фенолфталеина, в третью — несколько капель метилового оранжевого. Что наблюдаете? Аналогичный опыт повторите для раствора гидроксида натрия. Напишите уравнения диссоциации кислот и щелочи.

### 3. Действие кислот на металлы

В две пробирки поместите по одной грануле цинка, в две другие — немного железных опилок, еще в две — немного медных стружек. В одну пробирку с цинком добавьте 1 мл разбавленной серной кислоты, в другую — 1 мл соляной кислоты. Что наблюдаете? Повторите те же операции с железом и медью. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### 4. Взаимодействие кислот с основными оксидами

В две пробирки насыпьте немного черного порошка оксида меди(II). В первую пробирку прилейте 1 мл разбавленной серной кислоты, во вторую — 1 мл соляной кислоты. Закрепите пробирки в держателе и слегка нагрейте. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 5. Взаимодействие кислот со щелочами

Налейте в пробирку 1 мл раствора щелочи и добавьте к нему несколько капель фенолфталеина. Что наблюдаете? Прилейте затем в эту пробирку избыток раствора кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 6. Взаимодействие кислот с нерастворимыми основаниями

В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? В первую пробирку добавьте до полного растворения соляной кислоты, во вторую — серной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 7. Взаимодействие кислотных оксидов со щелочами

Налейте в пробирку 2 мл прозрачной известковой воды и осторожно вдуйте в нее через стеклянную трубочку выдыхаемый воздух. Что наблюдаете? Что является в данной реакции реактивом, а что — определяемым веществом? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 8. Получение и свойства гидроксида цинка

В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата или хлорида цинка, а затем с помощью пипетки добавляйте раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. В первую пробирку прилейте избыток раствора щелочи и встряхните, во вторую — избыток раствора кислоты и встряхните. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 9. Реакции, протекающие с образованием осадка

В одну пробирку налейте 2—3 мл раствора сульфата меди(II), во вторую — хлорида кальция, в третью — сульфата алюминия. Затем в первую пробирку добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия, во вторую — фосфата натрия, в третью — хлорида бария. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 10. Реакции, протекающие с выделением газа

В одну пробирку налейте 2—3 мл раствора сульфита натрия, а во вторую — 2—3 мл раствора карбоната натрия. В каждую из пробирок прилейте такой же объем раствора соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 11. Действие растворов солей на индикаторы

В отдельные пробирки налейте по 2 мл растворов нитрата цинка, сульфида натрия и хлорида кальция. Добавьте в каждую пробирку по 2—3 капли раствора лакмуса. Что наблюдаете? Повторите опыт, нанося по капле раствора каждой из солей на индикаторную бумажку. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций гидролиза. В каждом случае укажите среду раствора.

## 12. Взаимодействие солей с металлами

В одну пробирку прилейте 2—3 мл раствора нитрата серебра, во вторую — сульфата меди(II), в третью — нитрата свинца(II). В первую пробирку опустите тонкую медную проволоку, во вторую — железную скрепку, в третью — медную проволоку. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

## 13. Окрашивание пламени соединениями натрия и калия

Заточите простой карандаш так, чтобы образовался грифель длиной не менее 1 см. Прокалите его на пламени горелки и внесите с помощью грифеля в пламя горелки несколько кристалликов химически чистого хлорида натрия. Посмотрите на пламя через синее (кобальтовое) стекло. Что наблюдаете? С помощью другого карандаша повторите аналогичный опыт с солями калия. Что наблюдаете?

## 14. Гашение извести

В фарфоровую чашку поместите 1—2 г негашеной извести и облейте ее водой. Что наблюдаете? Добавьте в чашку еще воды, смесь перемешайте и раствор профильтруйте для следующего опыта. Напишите уравнение реакции.

## 15. Превращение карбоната кальция в гидрокарбонат и обратно

Через 2—3 мл свежеприготовленного раствора известковой воды (см. опыт 14) пропускайте углекислый газ (для получения углекислого газа в пробирку поместите кусочек мрамора и раствор соляной кислоты, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой). Что наблюдаете? Продолжайте пропускать оксид углерода(IV) через раствор. Что наблюдаете? Полученный прозрачный раствор прокипятите. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

## 16. Взаимодействие алюминия с кислотами

В одну пробирку налейте 2 мл 20%-го раствора соляной кислоты, во вторую — серной кислоты той же концентрации, в третью —



концентрированного раствора азотной кислоты. Опустите в каждую из пробирок по кусочку алюминия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Почему в последнем случае не происходит химической реакции?

### 17. Действие растворов солей алюминия на индикатор

Капните на отдельные синие лакмусовые бумажки с помощью пипетки растворы хлорида и сульфата алюминия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

### 18. Взаимодействие гидроксида алюминия с кислотами и щелочами

В две пробирки налейте по 1 мл раствора сульфата или хлорида алюминия, затем с помощью пипетки добавляйте раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. В первую пробирку прилейте избыток раствора щелочи и встряхните, во вторую — избыток раствора кислоты и встряхните. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### 19. Взаимодействие железа с кислотами

В одну пробирку налейте 2 мл 20%-го раствора соляной кислоты, в другую — серной кислоты той же концентрации, в третью — концентрированного раствора азотной кислоты, в четвертую — концентрированного раствора серной кислоты. Опустите в каждую из пробирок по канцелярской кнопке. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Почему в двух последних случаях не происходит химической реакции?

### 20. Получение гидроксида железа(II) и взаимодействие его с кислотами

Налейте в пробирку 2—3 мл свежеприготовленного раствора сульфата железа(II) и добавьте в нее немного раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете в начале реакции и через 2—3 мин после начала реакции? К полученному осадку, вначале белому, а затем позеленевшему, добавьте раствор соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### 21. Получение гидроксида железа(III) и взаимодействие его с кислотами

Прилейте в пробирку 2—3 мл раствора хлорида железа(III) и добавьте немного раствора щелочи. Что наблюдаете? К выпавше-

му осадку прилейте раствор соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### 22. Получение гидроксида хрома(III) и исследование его свойств

В две чистые пробирки прилейте по 2 мл раствора сульфата хрома(III) и с помощью пипетки добавьте по 5—6 капель раствора щелочи. Что наблюдаете? В первую пробирку добавьте избыток раствора щелочи, а во вторую прилейте раствор соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

### 23. Определение элементного состава органических соединений

В широкий химический стакан поместите небольшой кусочек парафиновой свечи и подожгите его с помощью горячей лучинки. Обратите внимание на стенки стакана — на них появляются капельки воды. О наличии какого химического элемента в составе парафина они свидетельствуют? Погасите свечу и выньте ее из стакана. Затем налейте немного прозрачной известковой воды и осторожно взболтайте. Что наблюдаете? О наличии какого химического элемента свидетельствует наблюдаемое изменение содержимого стакана?

### 24. Получение и свойства ацетилена

В пробирку налейте около 1 мл воды и бросьте в нее небольшой кусочек карбида кальция размером со спичечную головку. Быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и выделяющийся газ пропустите в другую пробирку с подкисленным раствором перманганата калия. Что наблюдаете? О чем свидетельствует изменение окраски раствора?

### 25. Изучение свойств этилового спирта

1. Рассмотрите выданный вам в пробирке образец этилового спирта. Понюхайте его. Что ощущаете? В другую пробирку прилейте несколько капель выданного вам спирта с помощью пипетки и добавьте 2 мл воды и содержимое взболтайте. Что можно сказать о растворимости спирта?

2. В одну пробирку налейте 1—2 мл воды, во вторую — 1—2 мл спирта и добавьте в каждую по 2—3 капли подсолнечного масла. Взболтайте содержимое обеих пробирок. Что можно сказать о свойствах спирта как растворителя?

3. На фильтровальную бумагу капните одну каплю воды и чуть поодаль одну каплю этилового спирта. Какая капля быстрее ис-

парится? Сделайте вывод о свойствах спирта на основе этого опыта.

4. Накалите на пламени спиртовки свернутую в спираль медную проволоку до появления черного налета оксида меди(II) и внесите ее в этиловый спирт. Что наблюдаете? Повторите операцию 4—5 раз. Понюхайте содержимое пробирки. Что ощущаете?

### 26. Свойства глицерина

1. К 1 мл воды в пробирке прилейте 1 мл глицерина и смесь взболтайте. Затем добавьте еще 1 мл глицерина и еще раз взболтайте смесь. Что можно сказать о растворимости глицерина в воде?

2. К 2 мл раствора щелочи в пробирке прилейте несколько капель раствора медного купороса. Что наблюдаете? К полученному осадку прибавьте по каплям глицерин и смесь взболтайте. Что наблюдаете?

### 27. Свойства формальдегида

1. В тщательно вымытую пробирку налейте 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и добавьте по стенке 4—5 капель формалина. Поместите пробирку в стакан с горячей водой. Что наблюдаете?

2. Налейте в пробирку 2 мл щелочи и добавьте 2—3 капли раствора медного купороса. К образовавшемуся осадку прилейте 1 мл разбавленного водой формалина и смесь нагрейте. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

### 28. Свойства уксусной кислоты

1. Прилейте в четыре пробирки по 2 мл выданного вам раствора уксусной кислоты. Осторожно понюхайте этот раствор. Что ощущаете? Вспомните, как вы используете уксусную кислоту в домашних условиях.

2. В одну пробирку добавьте несколько капель лакмуса. Что наблюдаете? Затем нейтрализуйте кислоту избытком щелочи. Что наблюдаете?

3. В три оставшиеся пробирки добавьте: в первую — гранулу цинка; во вторую — несколько крупинок оксида меди(II) и подогрейте ее; в третью — кусочек мела или соды. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

### 29. Свойства жиров. Сравнение свойств растворов мыла и стирального порошка

1. В три пробирки налейте по 1 мл воды, спирта и бензина; поместите в каждую из них по 2—3 капли подсолнечного масла. Встряхните содержимое пробирок. В какой жидкости жиры растворяются лучше?

2. Несколько капель раствора жира в спирте и бензине нанесите на фильтровальную бумагу. Что наблюдаете после испарения растворителя?

3. Опытным путем докажите, что в состав выданного вам растительного жира входят остатки непредельных кислот.

4. К растворам мыла и стирального порошка в отдельных пробирках добавьте по 2—3 капли раствора фенолфталеина. Отметьте окраску раствора. Сделайте вывод, какое из моющих средств лучше использовать для стирки тканей, чувствительных к щелочи (например, шерстяных).

5. В две пробирки налейте по 3—4 мл жесткой воды (раствора солей кальция, например  $\text{CaCl}_2$ ). В одну пробирку добавьте по каплям раствор мыла, в другую — раствор стирального порошка. После внесения каждой капли содержимое пробирок взбалтывайте. В каком случае приходится прибавлять больше раствора для образования устойчивой пены. Какой препарат не утрачивает своей моющей способности в жесткой воде?

### 30. Свойства глюкозы

1. В пробирку с 3—4 каплями раствора медного купороса прилейте 2—3 мл раствора щелочи. Что наблюдаете? Затем добавьте в пробирку 3 мл раствора глюкозы и смесь взболтайте. Что наблюдаете? О чем говорит этот опыт?

2. Нагрейте содержимое пробирки. Что наблюдаете? О чем говорит этот опыт?

3. К 3 мл аммиачного раствора оксида серебра добавьте 1—2 мл раствора глюкозы и нагрейте смесь на пламени спиртовки. Старайтесь нагревать содержимое пробирки равномерно и медленно. Что наблюдаете? О чем говорит этот опыт? Напишите уравнения реакций.

### 31. Свойства сахарозы

1. В пробирку с 3—4 каплями раствора медного купороса прилейте 2—3 мл раствора щелочи. Что наблюдаете? Затем добавьте в пробирку 3 мл раствора сахарозы и смесь взболтайте. Что наблюдаете? О чем говорит этот опыт?

2. К раствору сахарозы в стаканчике добавляйте небольшими порциями известковое молоко, постоянно перемешивая жидкость. Что наблюдаете? Почему?

### 32. Свойства крахмала

1. В пробирку насыпьте немного порошка крахмала. Прилейте воды и взболтайте смесь. Что можно сказать о растворимости крахмала в воде?

2. Вылейте взвесь крахмала в воде в стаканчик с горячей водой и прокипятите ее. Что наблюдаете?

3. В пробирку с 2—3 мл полученного крахмального клейстера добавьте каплю спиртового раствора иода. Что наблюдаете?

### 33. Свойства белков

1. В пробирку прилейте 2 мл раствора белка и добавьте 2 мл раствора щелочи, затем несколько капель раствора медного купороса. Что наблюдаете?

2. В пробирку с 2 мл раствора белка добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Что наблюдаете? Нагрейте содержимое пробирки. Что наблюдаете? Охладите смесь и добавьте к ней по каплям 3—4 мл нашатырного спирта. Что наблюдаете?

3. Подожгите несколько нитей шерстяной ткани. Охарактеризуйте запах горящей шерсти.

4. К 3—4 мл раствора белка в воде прилейте раствор медного купороса. Что наблюдаете?

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. Решение экспериментальных задач

1. В шесть пробирок налейте по 1—2 мл раствора хлорида магния, а затем добавьте растворы: в первую — гидроксида натрия, во вторую — сульфата калия, в третью — карбоната натрия, в четвертую — нитрата цинка, в пятую — фосфата калия, в шестую — сульфида натрия.

Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. Даны растворы:

- хлорида цинка и азотной кислоты;
- карбоната калия и соляной кислоты;
- сульфида натрия и серной кислоты;
- сульфида натрия и серной кислоты;
- сульфата меди(II) и соляной кислоты.

Слейте эти растворы попарно, содержимое пробирки немного нагрейте, осторожно понюхайте и определите, в каких случаях реакции идут до конца и почему. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

3. Осуществите реакции (дана ионная форма):

- $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$
- $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$

Напишите уравнения реакций в молекулярной форме.

4. Осуществите реакции, подтверждающие качественный состав: хлорида алюминия; сульфата аммония; хлорида бария; карбоната натрия.

Напишите уравнения качественных реакций в молекулярной и ионной форме.

## 2. Получение газов

**1. Получение водорода.** В пробирку поместите две гранулы цинка и прилейте 1—2 мл соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Накройте пробирку с цинком пробиркой большего диаметра. Через 1—2 мин поднимите бóльшую пробирку вверх и, не переворачивая ее, закрыв пальцем, поднесите к пламени спиртовки, откройте пробирку. Что наблюдаете? Что можно сказать о чистоте собранного вами водорода? Почему водород собирали в перевернутую вверх дном пробирку?

**2. Получение кислорода.** В пробирку объемом 20 мл прилейте 5—7 мл раствора пероксида водорода. Подготовьте тлеющую лучинку (подожгите ее и, когда она загорится, взмахнув, погасите). Поднесите тлеющую лучинку к пробирке с пероксидом водорода, куда предварительно поместите немного оксида марганца(IV). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

**3. Получение углекислого газа.** В пробирку объемом 20 мл поместите кусочек мрамора и прилейте раствор уксусной кислоты. Что наблюдаете? Через 1—2 мин внесите в пробирку горящую лучинку. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

В пробирку налейте 1—2 мл прозрачного раствора известковой воды. Через чистую стеклянную трубочку осторожно продувайте через раствор выдыхаемый вами воздух. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

**4. Получение аммиака.** В пробирку налейте 1—2 мл раствора хлорида аммония, а затем такой же объем раствора щелочи. Закрепите пробирку в держателе и осторожно нагрейте на пламени горелки. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Поднесите к отверстию пробирки влажную красную лакмусовую бумажку. Что наблюдаете? Осторожно понюхайте выделяющийся газ. Что ощущаете?

## 3. Идентификация неорганических соединений

1. С помощью качественных реакций определите, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы: хлорида натрия, карбоната натрия, сульфата натрия, ацетата натрия. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. С помощью качественных реакций определите, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы: хлорида аммония, хлорида бария, хлорида алюминия. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

3. С помощью индикаторной бумаги определите, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы солей: ацетата натрия, нитрата аммония, сульфата калия. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

4. Определите, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы каждой из трех кислот: соляной, серной и азотной. Напишите уравнения химических реакций в молекулярной и ионной форме.

5. Определите, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы: гидрата аммония, гидроксида натрия, гидроксида кальция. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

## 4. Свойства оксидов, гидроксидов и солей

1. Экспериментально осуществите следующие превращения: медь  $\rightarrow$  оксид меди(II)  $\rightarrow$  сульфат меди(II)  $\rightarrow$  гидроксид меди(II)  $\rightarrow$  оксид меди(II).

2. Экспериментально осуществите следующие превращения: сульфит натрия  $\rightarrow$  оксид серы(IV)  $\rightarrow$  сернистая кислота  $\rightarrow$  сульфит свинца(II).

3. Экспериментально осуществите следующие превращения: хлорид цинка  $\rightarrow$  гидроксид цинка  $\rightarrow$  цинкат натрия  $\rightarrow$  сульфат цинка  $\rightarrow$  гидроксид цинка  $\rightarrow$  сульфат цинка.

## 5. Свойства металлов

1. В четырех пробирках находятся следующие соли в твердом виде: карбонат натрия, нитрат магния, нитрат калия, сульфат цинка. При помощи химических реакций определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. При помощи характерных реакций докажите, что выданное вам вещество является сульфатом цинка. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

3. В трех пробирках находятся растворы хлорида натрия, карбоната натрия и хлорида аммония. С помощью индикаторной бумаги определите, в какой из пробирок находится каждая соль. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

4. Получите гидроксид хрома(III) и докажите, что он обладает амфотерными свойствами. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

5. В одной из выданных вам пробирок находится вода со временной жесткостью, в другой — с постоянной жесткостью. Устраните жесткость воды в первой пробирке кипячением. Убедитесь, что постоянная жесткость воды кипячением не устраняется. Химическим путем устраните постоянную жесткость воды во второй пробирке. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

## 6. Свойства неметаллов

1. В четырех пробирках находятся следующие соли в твердом виде: хлорид натрия, бромид натрия, иодид натрия. С помощью одного реактива распознайте, в какой из пробирок какая соль находится. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

2. В трех пробирках находятся растворы нитрата аммония, нитрата натрия и нитрита натрия. С помощью индикаторной бумаги определите, в какой из пробирок находится каждая соль. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

3. В ложке для сжигания веществ подожгите немного красного фосфора и внесите в колбу. Подождите, пока колба заполнится густым белым дымом. Ложечку выньте из колбы и несгоревший фосфор загасите водой. В колбу с продуктом горения фосфора прилейте 5—10 мл воды, закройте пробкой и взболтайте до растворения белого дыма. Испытайте полученный раствор лакмусом. Что наблюдаете? Напишите уравнения проделанных реакций.

4. Опытным путем докажите, что аммонийные удобрения (хлорид аммония, аммиачная селитра, аммофос) нельзя смешивать с известью. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## 7. Получение и свойства этилена

1. В пробирку налейте 3—4 мл смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой, выданной вам преподавателем, и поместите туда несколько кусочков пемзы или битого фарфора (размером со спичечную головку) для равномерного кипения жидкости. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите пробирку наклонно в лапке штатива и осторожно нагрейте.

2. В чистую пробирку налейте 2—3 мл бромной воды (в случае ее отсутствия используйте иодную воду, которую готовят, приливая 1—2 капли спиртовой настойки иода к 2 мл воды), опустите в нее газоотводную трубку и пропускайте через жидкость выделяющийся газ. Что наблюдаете?

3. В чистую пробирку налейте 2—3 мл раствора перманганата калия, добавьте 2—3 капли разбавленной серной кислоты и пропускайте через жидкость газ, выделяющийся из нагреваемой пробирки. Что наблюдаете?

## 8. Идентификация органических соединений

1. В двух пробирках без этикеток содержатся следующие вещества: а) этиловый спирт и муравьиная кислота; б) раствор глюкозы и раствор глицерина; в) раствор формальдегида и раствор белка; г) растительное масло и машинное масло; д) крахмальный клейстер и глицерин; е) раствор глюкозы и раствор этанола;

ж) раствор сахарозы и раствор глюкозы. Предложите способ идентификации содержимого каждой пробирки.

2. С помощью одного и того же реактива докажите, что глюкоза является веществом с двойственной функцией.

3. Вам выданы пробирки с растворами. В первой пробирке содержится глицерин, во второй — альдегид, в третьей — раствор глюкозы. С помощью одних и тех же реактивов определите, в какой пробирке находится каждое вещество.

4. Докажите опытным путем, что картофель и белый хлеб содержат крахмал, а спелое яблоко — глюкозу.

## 9. Свойства пластмасс

Вам предложены образцы двух пластмасс из следующего списка: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, фенопласт.

Пользуясь приведенной ниже таблицей, определите, какие именно пластмассы вам выданы.

Свойства некоторых пластмасс

Название	Физические свойства	Отношение к нагреванию	Характер горения
Полиэтилен	Жирный на ощупь; в виде пленки прозрачный, эластичный	Размягчается, в размягченном состоянии легко меняет форму, вытягивается в нити	Горит ярким пламенем с запахом расплавленного парафина; продолжает гореть вне пламени
Поливинилхлорид	Эластичный, в толстых слоях жесткий; прозрачный, но может быть и непрозрачным	Размягчается и разлагается с выделением хлороводорода	Горит коптящим пламенем; вне пламени гаснет
Полистирол	Хрупкий, неэластичный; прозрачный, но может быть и непрозрачным	Размягчается, легко вытягиваются нити	Горит коптящим пламенем, ощущается приятный запах стирола; продолжает гореть и вне пламени
Фенолформальдегидная смола	Непрозрачная, неэластичная	Не размягчается, разлагается	Загорается; при длительном пребывании смолы в пламени ощущается характерный запах фенола

## 10. Свойства волокон

Вам предложены образцы — нити или ткани — трех волокон из следующего списка: хлопок, шерсть, натуральный шелк, вискозное волокно, ацетатное волокно, капрон.

Пользуясь приведенной ниже таблицей, определите, какие именно волокна вам выданы.

Свойства волокон

Название	Характер горения	Отношение к концентрированным кислотам и щелочам		
		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
Хлопок	Быстро сгорает; ощущается запах жженой бумаги; после сгорания остается серый пепел	Растворяется; раствор бесцветный	Растворяется	Набухает, но не растворяется
Вискозное	То же	То же	Растворяется; раствор краснокоричневый	Растворяется
Шерсть и шелк натуральный	Горит; ощущается запах паленого пера; образуется хрупкий черный шарик	Желтое окрашивание	Разрушается	Растворяется
Ацетатное	Горит в пламени, вне пламени гаснет; спекается в темный нехрупкий шарик	Растворяется; раствор бесцветный	Растворяется	Желтеет и растворяется
Капрон	При нагревании размягчается, плавится, образуя твердый нехрупкий блестящий шарик; из расплава вытягиваются нити; в пламени горит с неприятным запахом	То же	Растворяется; раствор бесцветный	Не растворяется

## ОТВЕТЫ

### К главе 1:

с. 14 — № 7 — 48; 98; 310; 180; № 8 — 250; 286; № 10 — 63; 40; 342 г/моль; № 11 —  $3 \cdot 10^{23}$ ;  
с. 17 — № 5 — 11 г;  $1,5 \cdot 10^{23}$ ; № 6 — 44,8 л;  $1,2 \cdot 10^{24}$ ; № 7 — 510 г; № 8 — 17; 35,5; 8,5; 24; 8; № 9 — 0,069; 0,97; 0,97; 1,52; 2; № 10 — 200 м<sup>3</sup>;  
с. 23 — № 4 — Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; № 5 — CuSO<sub>4</sub>: 40 % Cu, 20 % S, 40 % O; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 23,1 % Fe, 17,4 % N, 59,5 % O; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 38,7 % Ca, 20 % P, 41,3 % O; № 6 — 56 %; № 7 — 26,25 %; № 8 — 1,638 г; № 9 — 94,5 м<sup>3</sup>; № 10 — N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; № 11 — 79,8 л; № 12 — 30,46 %.

### К главе 2:

с. 31 — № 8 — C (*p*-элемент):  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; P (*p*-элемент):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ; Ca (*s*-элемент):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ; Mn (*d*-элемент):  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ; № 9 — <sup>16</sup>O — 8 *p*, 8 *n*; <sup>17</sup>O — 8 *p*, 9 *n*; <sup>18</sup>O — 8 *p*, 10 *n*; № 10 — 77,5 % <sup>35</sup>Cl; 22,5 % <sup>37</sup>Cl;  
с. 43 — № 6 — Be, Mg, Sr, Ba (металлические свойства усиливаются); № 7 — Cl, Si, Al, Na (неметаллические свойства ослабевают); № 8 — O  $1s^2 2s^2 2p^4$ ; Mg  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ; P  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ; Ar  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ; V  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ; № 9 — а) фтор; б) калий; в) мышьяк; г) иттрий.

### К главе 3:

с. 47 — № 10 — LiCl; № 11 — Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
с. 50 — № 6 — SO<sub>2</sub>; № 7 — 25 %;  
с. 54 — № 6 — 40 кг (0,336 кмоль) Sn, 160 кг (2,5 кмоль) Cu; № 7 — 52,6 м<sup>2</sup>; № 8 — Cu<sub>2</sub>O, CuO; № 9 — ω(Bi) = 50 %, ω(Pb) = 25 %, ω(Sn) = ω(Cd) = 12,5 %;  
с. 64 — № 4 — 14, 5 %.

### К главе 4:

с. 70 — № 10 — 1 моль Al<sup>3+</sup>, 1,5 моль SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;  
с. 76 — № 6 — 21,5 %; № 7 — 8,9 %; № 8 — HNO<sub>2</sub>; № 9 — 36,56 %; № 10 — 38 %;  
с. 80 — № 6 — 27,1 %; № 7 — 68,5 %; № 8 — 2,97 %; № 9 — 264 мл NH<sub>3</sub>, 1,8 г H<sub>2</sub>O; № 10 — 1,96 г Cu(OH)<sub>2</sub>, 0,04 моль NaOH;  
с. 84 — № 6 — 0,75 г;  
с. 89 — № 11 — 9,28 %; № 12 — 9,32 %;  
с. 94 — № 6 — 0,61 моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 моль Al(OH)<sub>3</sub>, 3,75 моль H<sub>2</sub>S.

**К главе 5:**

- с. 99 — № 8 — 6 моль; № 9 — 75 %;  
с. 103 — № 6 — 8,55 моль NaOH, 95,76 л Cl<sub>2</sub>, 95,76 л H<sub>2</sub>.

**К главе 6:**

- с. 108 — № 5 — в 8 раз; № 6 — 3; № 7 — 0,02 моль/(л · мин); № 8 — в 27 раз;  
с. 113 — № 6 — а, б, в — равновесие смещается вправо, г — не влияет.

**К главе 7:**

- с. 118 — № 3 — 67,2 л; № 4 — 6,8 %;  
с. 122 — № 4 — 2,41 г H<sub>2</sub>O, 1,5 л O<sub>2</sub>; № 5 — 1244 л; № 6 — 20 % Ca, 80 % CaO;  
с. 133 — № 10 — 75 %, 2 моль.

**К главе 8:**

- с. 155 — № 2 — 120 л; № 3 — 53,76 мл;  
с. 159 — № 5 — 240 кг Ni, 160 кг Cr, 1600 кг Fe; № 6 — 4,07 кмоль Ni, 2,5 кмоль Cu, 28,57 кмоль Fe;  
с. 162 — № 5 — 17,28 г;  
с. 167 — № 4 — OF<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; № 6 — 11 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 72,4 % Fe, 27,6 % O;  
с. 172 — № 4 — а) CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>; б) CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; в) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>; г) Cs<sub>2</sub>O, CsOH; д) Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HMnO<sub>4</sub>; № 5 — 99,8 г соли, 584 г кислоты.

**К главе 9:**

- с. 180 — № 5 — а, е; б, з; в, д; г, ж;  
с. 184 — № 2 — а, б; г, е; ж, з.

**К главе 10:**

- с. 194 — № 5 — а) 2,2-диметилпропан, б) *n*-пентан, в) 2,3,3-триметилпентан, г) 2-метилбутан, д) 3-метил-4-этилгексан, е) *n*-гексан, ж) 3-метилпентан, з) 3-этилгептан, и) 4-этилоктан; № 8 — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>;  
с. 199 — № 5 — C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; № 6 — 85 г CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; № 7 — 60,3 МДж.

**К главе 11:**

- с. 204 — № 5 — а) 2-метилбутен-2, б) 2-этилбутен-1, в) 4-метилпентен-2, г) 2,2-диметилгексен-3, д) 2,4-диметилгексен-3, е) 2-метилпропен; геометрические изомеры имеют углеводороды в, г; № 6 — C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>; № 7 — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 1,448;  
с. 209 — № 4 — 52,1 мл; № 8 — 55,2 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 44,8 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; № 9 — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (изобутен); № 10 — 198 г;  
с. 213 — № 5 — 250 м<sup>3</sup>; № 6 — 0,81 г, 7,33 г;  
с. 218 — № 2 — 15 000; № 6 — 1857 кг.

**К главе 12:**

- с. 221 — № 5 — а) 4-метилпентин-2, б) пентин-1, в) 3,3-диметилбутин-1;  
с. 226 — № 3 — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; № 4 — 1950; 260; 325 кДж; 11,2 л; № 5 — 525 г; № 6 — 157 г.

**К главе 13:**

- с. 231 — № 4 — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>; № 5 — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; № 6 — а, д;  
с. 234 — № 1 — 5,85 г C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; № 3 — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>; № 4 — 24 мл; № 6 — 235,5 г C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br; 76 г Br<sub>2</sub>; № 7 — 58,2 г; № 8 — 56 л.

**К главе 14:**

- с. 238 — № 4 — 113 м<sup>3</sup>; № 5 — 850 г; № 6 — 3584 м<sup>3</sup>;  
с. 243 — № 6 — 17,65 %.

**К главе 15:**

- с. 247 — № 5 — а) пропанол-2, б) 2-метилпропанол-1, в) пентанол-1, г) 3-метилбутанол-2; № 7 — C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O;  
с. 251 — № 3 — 1,711 г; № 4 — 1,68 л; № 5 — 7 %; № 6 — C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O;  
с. 254 — № 5 — 11,2 л C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; № 6 — 6105 кДж; 715 м<sup>3</sup>;  
с. 258 — № 4 — 1,53 %; № 5 — 1,655 г.

**К главе 16:**

- с. 262 — № 3 — а) 4,4-диметилпентаналь, б) 2-этилбутаналь, в) 4-метилпентанон-2; № 7 — 16,67 %;  
с. 266 — № 5 — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (пропаналь); № 6 — 204,5 мл; № 7 — 20 %; № 8 — 86,2 %.

**К главе 17:**

- с. 270 — № 3 — а) 2-метилпропановая кислота, б) 2,2-диметилбутановая кислота, в) гексановая кислота, г) бутановая кислота, д) 2-этилбутановая кислота, е) 3-метилпентановая кислота; № 5 — C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>; № 6 — а, г, е, ж; № 7 — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>;  
с. 275 — № 5 — HCOOH; № 6 — 2,4 · 10<sup>24</sup>; № 7 — недостаточно; 265,6 г;  
с. 279 — № 3 — 17,6 г; № 5 — 44,2 г; № 6 — 4530;  
с. 283 — № 3 — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH; № 4 — 20 мл.

**К главе 18:**

- с. 288 — № 4 — 400 г раствора, 1600 мл воды; № 5 — 200 г; № 6 — Q = 2816 кДж; № 7 — 11 ч 14 мин;  
с. 291 — № 4 — 4,76 %; № 5 — 6 %; № 6 — 256,5 г;  
с. 295 — № 4 — 30,6 г; № 5 — 25,2 %; № 6 — 81 г.

**К главе 19:**

- с. 297 — № 3 — а) пропиламин, б) метилэтиламин, в) триэтиламин, г) 1,2-диаминоэтан; № 5 — CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>;  
с. 300 — № 5 — 3,85 л CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>;  
с. 303 — № 4 — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>; № 5 — 108 г; № 6 — 279 г анилина; № 7 — Q = 3396 кДж.

**К главе 20:**

- с. 308 — № 2 — H<sub>2</sub>N—CH<sub>2</sub>—COOH; № 3 — 90 %; № 4 — 9,43 л;  
с. 311 — № 3 — 6; № 4 — 176 г/моль.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1998.
- Браун Т., Лемей Г. Ю. Химия в центре наук: В 2 т. — М.: Мир, 1987.
- Габриелян О. С., Воловик В. В. Единый государственный экзамен: Химия: Сб. заданий и упражнений. — М.: Просвещение, 2004.
- Габриелян О. С., Остроумов И. Г., Карцова А. А. Химия: Органическая химия: Учебник для 10 класса общеобразовательных учреждений с углубленным изучением химии. — М.: Просвещение, 2004.
- Габриелян О. С., Остроумов И. Г. Химия: Пособие для поступающих в вузы. — М.: Дрофа, 2005.
- Габриелян О. С., Остроумов И. Г. Органическая химия в тестах, задачах и упражнениях. — М.: Дрофа, 2003.
- Габриелян О. С., Остроумов И. Г., Введенская А. Г. Общая химия в тестах, задачах и упражнениях. — М.: Дрофа, 2003.
- Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. — М.: Мир, 1985.
- Ерохин Ю. М. Химия. — М.: Издательский центр «Академия», 2003.
- Коровин Н. В., Мигулина Э. И., Рыжова Н. Г. Лабораторные работы по химии. — М.: Высш. шк., 1998.
- Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Краткий курс химии. — М.: Высш. шк., 2000.
- Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Начала химии. — М.: Экзамен, 1999.
- Лабораторные работы по органической химии / Под ред. О. Ф. Гинзбурга. — М.: Высш. шк., 1974.
- Пичугина Г. В. Химия и повседневная жизнь человека. — М.: Дрофа, 2004.
- Титова И. М. Вещества и материалы в руках художника. — М.: МИРОС, 1994.
- Фримантл М. Химия в действии: В 2 т. — М.: Мир, 1991.
- Химия и жизнь (Солтерсовская химия): В 3 т. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997.
- Химия: Общая химия: Учебник для 11 класса общеобразовательных учреждений с углубленным изучением химии / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов, С. Н. Соловьев, Ф. Н. Маскаев. — М.: Просвещение, 2005.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

К читателям .....	3
-------------------	---

### Раздел I

### ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ, ЗАКОНЫ И ТЕОРИИ ХИМИИ

Глава 1. Основные понятия и законы химии .....	5
1.1. Предмет химии. Основные понятия. Аллотропия .....	5
1.2. Состав вещества. Химические формулы. Измерение вещества .....	10
1.3. Основные законы химии .....	14
1.4. Понятие «доля» и его использование в химии .....	18
Глава 2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева в свете учения о строении атома .....	25
2.1. Основные сведения о строении атома .....	25
2.2. Открытие Периодического закона Д. И. Менделеевым .....	31
2.3. Положение элемента в Периодической системе и строение электронной оболочки атома .....	38
Глава 3. Строение вещества. Химическая связь .....	44
3.1. Ионная химическая связь .....	44
3.2. Ковалентная химическая связь .....	47
3.3. Металлическая химическая связь .....	50
3.4. Водородная химическая связь .....	55
3.5. Дисперсные системы .....	58
Глава 4. Теория электролитической диссоциации .....	65
4.1. Электролиты и неэлектролиты .....	65
4.2. Кислоты .....	71
4.3. Основания .....	77
4.4. Соли .....	80
4.5. Оксиды .....	84
4.6. Гидролиз солей .....	89
Глава 5. Окислительно-восстановительные процессы .....	95
5.1. Окислительно-восстановительные реакции .....	95
5.2. Электролиз .....	99



Глава 6. <b>Химическая кинетика</b> .....	104
6.1. Скорость химических реакций .....	104
6.2. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие .....	109

## Раздел II НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 7. <b>Неметаллы</b> .....	114
7.1. Водород .....	114
7.2. Вода .....	118
7.3. Неметаллы — простые вещества .....	123
7.4. Водородные соединения неметаллов .....	126
7.5. Оксиды неметаллов .....	133
7.6. Гидроксиды неметаллов .....	138
Глава 8. <b>Металлы</b> .....	148
8.1. Металлы — химические элементы .....	148
8.2. Металлы — простые вещества .....	151
8.3. Коррозия металлов .....	156
8.4. Способы получения металлов .....	159
8.5. Оксиды металлов .....	162
8.6. Гидроксиды металлов .....	167

## Раздел III ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 9. <b>Теоретические основы органической химии</b> .....	173
9.1. Предмет органической химии .....	173
9.2. Теория химического строения органических веществ А. М. Бутлерова .....	176
9.3. Изомерия органических соединений .....	180
9.4. Природа связей в молекулах органических соединений .....	185
Глава 10. <b>Предельные углеводороды</b> .....	189
10.1. Гомологический ряд алканов. Изомерия и номенклатура .....	189
10.2. Получение, химические свойства и применение алканов .....	194
Глава 11. <b>Этиленовые и диеновые углеводороды. Каучуки</b> .....	200
11.1. Гомологический ряд алкенов. Изомерия и номенклатура .....	200
11.2. Получение и химические свойства алкенов .....	205
11.3. Диеновые углеводороды .....	210
11.4. Основные понятия химии высокомолекулярных соединений .....	213
Глава 12. <b>Ацетиленовые углеводороды</b> .....	219
12.1. Гомологический ряд алкинов. Изомерия и номенклатура .....	219
12.2. Получение и химические свойства алкинов .....	221

Глава 13. <b>Ароматические углеводороды</b> .....	227
13.1. Гомологический ряд аренов. Изомерия и номенклатура .....	227
13.2. Получение и химические свойства аренов .....	231
Глава 14. <b>Природные источники углеводородов</b> .....	236
14.1. Природный и попутный нефтяной газы. Каменный уголь .....	236
14.2. Нефть и продукты ее переработки .....	239
Глава 15. <b>Спирты и фенолы</b> .....	244
15.1. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Изомерия и номенклатура .....	244
15.2. Получение и химические свойства предельных одноатомных спиртов .....	247
15.3. Многоатомные спирты .....	251
15.4. Фенол и его свойства .....	254
Глава 16. <b>Альдегиды и кетоны</b> .....	259
16.1. Гомологические ряды предельных альдегидов и кетонов. Изомерия и номенклатура .....	259
16.2. Получение и химические свойства карбонильных соединений .....	262
Глава 17. <b>Карбоновые кислоты и их производные</b> .....	267
17.1. Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот. Изомерия и номенклатура .....	267
17.2. Получение и химические свойства карбоновых кислот .....	270
17.3. Сложные эфиры. Жиры .....	275
17.4. Соли карбоновых кислот. Мыла .....	280
Глава 18. <b>Углеводы</b> .....	284
18.1. Классификация углеводов. Моносахариды .....	284
18.2. Дисахариды .....	289
18.3. Полисахариды .....	291
Глава 19. <b>Амины</b> .....	296
19.1. Гомологический ряд предельных аминов. Изомерия и номенклатура .....	296
19.2. Получение и химические свойства предельных аминов .....	298
19.3. Ароматические амины. Анилин .....	300
Глава 20. <b>Аминокислоты. Белки</b> .....	304
20.1. Аминокислоты .....	304
20.2. Пептиды .....	309
20.3. Белки .....	311
Лабораторные опыты .....	315
Практические работы .....	323
Ответы .....	329
Список литературы .....	332

# РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДОВ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

(при температуре 20 °С)

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																					
	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	H	P	P	M	P	P	M	H	P	P
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	H	H	H	M	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	P	M	H	P	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	M	M	M	H	?	—	M	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	H
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	P	P	—	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	P	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

**P** растворяется (>1 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

**M** мало растворяется (0,1—10 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

**H** не растворяется (<0,1 г в 100 г H<sub>2</sub>O)

— в водной среде разлагается

? достоверные сведения о существовании соединения отсутствуют

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb (H<sub>2</sub>) Cu, Hg, Ag, Au

Ослабление восстановительных свойств

### РЯД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ НЕМЕТАЛЛОВ

H, As, I, Si, P, Se, C, S, Br, Cl, N, O, F

Усиление электроотрицательности