

ХИМИЯ

**ПОСОБИЕ
ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ
В ВУЗЫ**



Филологическое общество «СЛОВО»

 **издательство
КСМО**

Москва

2003

ББК 24я2

М17

О. О. МАКСИМЕНКО

канд. хим. наук

Научный редактор

доцент, канд. хим. наук

Л. Б. Кузнецова

(РХТУ им. Д. И. Менделеева)

Все права на данное издание принадлежат «Филологическому обществу «СЛОВО» и находятся под охраной издательства. Ни одна часть данного издания, включая название и художественное оформление, не может перерабатываться, ксерокопироваться, репродуцироваться или множиться каким-либо иным способом

Максименко О.О.

М17 Химия. Пособие для поступающих в вузы / О.О. Максименко. — М.: Филол. о-во СЛОВО: Изд-во Эксмо, 2003. — 638 с.

ISBN 5-8123-0153-0 (СЛОВО)

ISBN 5-699-02410-7 (Эксмо)

Пособие составлено в соответствии с правилами и программами вступительных экзаменов для поступающих в высшие учебные заведения. Издание может быть также полезно для учащихся и преподавателей в процессе изучения предмета «Химия» в средних общеобразовательных школах, лицеях и гимназиях. Для абитуриентов, учащихся школ, школьных учителей и преподавателей вузов.

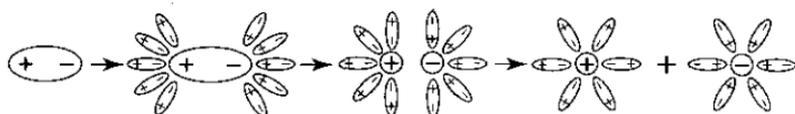
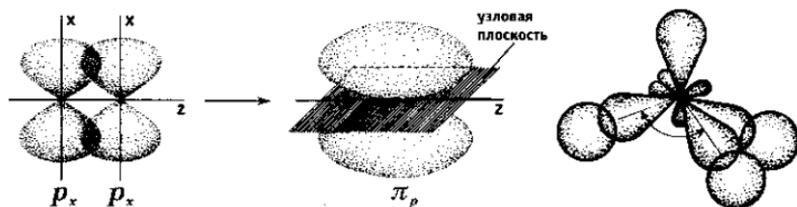
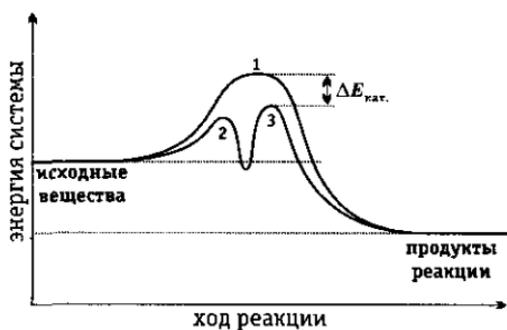
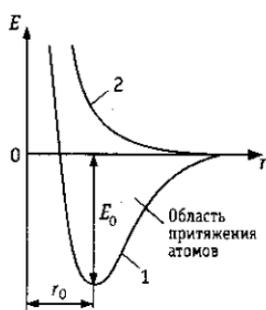
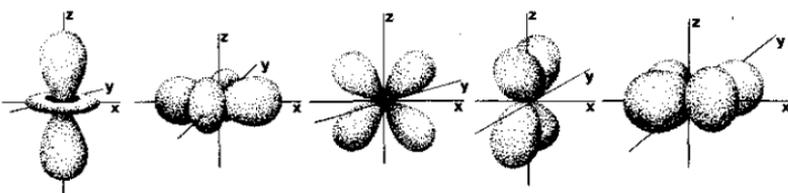
ББК 24я2

ISBN 5-8123-0153-0

ISBN 5-699-02410-7

© Филологическое общество «СЛОВО», 2003

Часть I



Основы теоретической химии

1

Предмет химии. Задачи и значение химии. Место химии в естествознании. Основные положения

1.1. Предмет и задачи химии

Химия как наука о веществах и их превращениях зародилась предположительно в Древнем Египте более 5000 лет тому назад (около 3000 г. до н.э.). Временем возникновения химии как точной науки принято считать середину XVIII века, когда были опубликованы труды М.В.Ломоносова, А.Лавуазье, Ж.Пруста и ряда других крупных ученых. В 1871 г. в работе «Основы химии» Д.И. Менделеевым было дано следующее определение: «Химия — это учение об элементах и их соединениях». В настоящее время общепринятым считается следующее определение:

Химия — это наука о веществах, их свойствах и превращениях, а также явлениях, сопровождающих эти превращения.

Предмет современной химии — это вещества и явления, происходящие на атомно-молекулярном уровне.

Превращения веществ, которые сопровождаются изменением состава молекул, называются **химическими реакциями**.

В настоящее время известно более десяти миллионов веществ, которые можно разделить (наряду с другими классификациями) на простые и сложные, на чистые вещества и смеси.

Основными задачами химии являются:

- изучение веществ и их свойств;
- получение веществ с заранее заданными свойствами;
- исследование энергии химических превращений;
- развитие и интенсификация химической промышленности, разработка экологически безопасных и безотходных технологий.

Современная химия составляет обширную область человеческих знаний и играет огромную роль в развитии научно-технического прогресса. Химия проникает фактически во все отрасли на-

учной и практической человеческой деятельности, обеспечивая переработку природных ресурсов и создавая новые, неизвестные в природе материалы. Использование достижений химии в промышленности позволяет производить строительные материалы, твердые, сверхтвердые и жаропрочные сплавы, синтетические каучуки и искусственные волокна, пластические массы и взрывчатые вещества, красители, минеральные удобрения, лекарственные вещества и многое другое.

Химия имеет огромное значение не только для практической деятельности человека, но и для научного понимания картины мира. Явления и объекты природы изучаются естественными науками — физикой, химией, геологией и т.д.

Химия изучает явления и объекты природы на молекулярно-атомном уровне, в отличие, например, от биологии или геологии, изучающих более крупные образования.

В химии принято выделять следующие большие *разделы*: общая, неорганическая, органическая, физическая, аналитическая химия, а также химия высокомолекулярных соединений. В последнее время активно развивается математическая химия. Однако четких границ раздела между этими областями химии не существует. Например, без использования положений и методов аналитической или физической химии невозможно развитие остальных направлений химии.

Химия тесно связана с другими естественными науками. В результате ее интеграции с физикой, биологией, геологией и т.д. возникли биохимия и молекулярная биология (изучающие химические явления в живых организмах), геохимия (изучает закономерности поведения химических элементов в земной коре), космохимия (изучает элементный состав космических тел) и другие.

1.2. Вещество. Основные положения

В широком смысле слова *вещество* представляет собой однородный вид материи, каждая частица которого обладает одинаковыми физическими свойствами. Наиболее важными физическими свойствами, присущими каждому веществу, являются его агрегатное состояние, цвет, плотность, температура плавления и кипения, тепло- и электропроводность.

С точки зрения современной химии, под *веществом* подразумевают абсолютно чистую, без примесей материю, причем единичная частица материи (молекула или атом) уже образует веще-

ство, обладает химическими свойствами и может превращаться в другие вещества.

Одной из основ химии, описывающей строение вещества, является *атомно-молекулярная теория*. Основателями представлений об атомно-молекулярном строении вещества считают древнегреческих философов Левкиппа (500–428 г. до н.э.) и его ученика Демокрита (460–370 г. до н.э.). Левкипп полагал, что вещество можно делить до тех пор, пока не образуются мельчайшие неделимые частицы. Он полагал также, что вещество образуется, когда сталкиваются движущиеся в пустоте частицы, причем не просто сталкиваются, но и связываются между собой в различных соотношениях. Демокрит назвал эти частицы *атомами* (по-гречески *атомос* — неделимый) и высказал предположение о том, что различие веществ вызвано различием форм, размеров и положения в пространстве атомов образующихся веществ.

В середине XVII в. атомно-молекулярная теория была впервые подтверждена экспериментально Р.Бойлем и Э.Мариоттом в работах по изучению газов и в основном сформулирована М.В.Ломоносовым в середине XVIII в.

Окончательно основные положения учения об атомах и молекулах были признаны на Первом всемирном конгрессе химиков в 1960 г. (Карлсруэ, Германия).

Молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и строением.

Понятия молекулы с точки зрения физики и химии не всегда совпадают. Физика рассматривает молекулы сами по себе, а химия — во взаимосвязи веществ друг с другом. Типичный пример — угольная кислота (H_2CO_3): для химика это обычное вещество, а для физика она не существует из-за неспособности к стабильному самостоятельному существованию (распадается на CO_2 и H_2O).

С точки зрения современной химии, **молекула** — это наименьшая электронейтральная совокупность атомов, образующая определенную структуру с помощью химических связей. Атомы в молекуле взаимодействуют только друг с другом, а не с атомами других молекул.

Индивидуальные молекулы существуют только в газовой фазе, когда молекулы разделены значительными расстояниями и атомы разных молекул химически не взаимодействуют между собой.

Во всех остальных фазовых состояниях (см. главу 8) частицы (атомы или молекулы) взаимодействуют между собой, образуя вещество, то есть совокупность большого числа взаимодействующих между собой частиц.

Все вещества состоят из атомов.

Атомы — это мельчайшие химически неделимые частицы вещества. Атом электронейтрален и состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов.

Ядро атома содержит протоны и нейтроны. Число электронов в атомах равно положительному заряду ядра; заряд ядра равен по величине и противоположен по знаку сумме зарядов электронов.

Ионы — это электрически заряженные частицы, образовавшиеся из атомов (или группы атомов) вследствие потери или присоединения электронов.

Положительно заряженные ионы называются **катионами**, а отрицательно заряженные — **анионами** (см. главу 6.5). При физических превращениях ионы не изменяются.

Вид атомов с определенным зарядом ядра называется **химическим элементом** (по-гречески элемент — составная часть).

В настоящее время известно 114 элементов, около 90 из которых существуют в природе, а остальные получены искусственно путем ядерных реакций. Названия и символы элементам с порядковыми номерами от 104 до 109 были присвоены комиссией ИЮПАК в 1995 г. В 1999 г. учеными Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) в сотрудничестве с учеными США синтезирован 114-й элемент. Он имеет массу 289 и теперь замыкает таблицу химических элементов.

Интересно, что наибольшее распространение в природе имеют элементы малой атомной массы: в космосе это водород и гелий, в живых организмах — водород, кислород, азот и углерод, в земной коре — кислород, кремний, алюминий и железо.

Интересно отметить также, что вне Земли в пределах, достигаемых для наблюдения, не обнаружено элементов, отличающихся от тех, которые уже открыты. Более того, элементы, из которых состоят падающие на Землю метеориты, идентичны с земными. По-видимому, известное нам многообразие элементов сохраняет свою универсальность для всей Вселенной.

По предложению шведского химика Й.Я.Берцелиуса (1779–1848 гг.) химические элементы обозначают *символами* — первыми буквами их латинского названия.

Например, латинское название кислорода — *Oxygenium*, поэтому кислород обозначают символом *O*. В случае, если первые буквы латинских названий совпадают, используют две буквы. Например, водород (*Hydrogenium*) обозначают символом *H*, гелий (*Helium*) — *He*, а ртуть (*Hydrargyrum*) — *Hg*.

Состав соединений обозначают с помощью химических формул.

Химическая формула — это условная запись состава вещества с помощью символов элементов и подстрочных индексов.

Индекс обозначает число атомов данного элемента в молекуле. Число, стоящее перед химической формулой, называют **коэффициентом**.

Например, запись 3H_2 означает — три молекулы водорода, каждая из которых состоит из двух атомов водорода; H_2O — одна молекула воды (коэффициент 1 подразумевается) состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода¹.

Вещества могут состоять из атомов одного или нескольких химических элементов.

Простыми называются вещества, которые состоят из атомов одного химического элемента.

Например, азот, кислород, водород, сера, медь, ртуть, железо — простые вещества.

Сложными называют вещества, которые состоят из атомов разных химических элементов.

Например, в состав воды входят атомы элементов водорода и кислорода.

Важно понимать различие между терминами «простое вещество» и «химический элемент». Например, азот как химический элемент — это вид атомов с зарядом ядра +7, которые могут входить в состав простого вещества (азота) или сложных веществ (аммиак, азотная кислота, белки и т.д.). Как простое вещество азот характеризуется определенными физическими и химическими свойствами.

1 Следует отметить, что химические формулы отражают состав молекул только газообразных веществ, для твердых и жидких веществ формулы обычно отражают только простейшее соотношение атомов в молекуле.

Один и тот же элемент может образовывать разные простые вещества — это явление называется **аллотропией**. Различные простые вещества, состоящие из атомов одного элемента, называются **аллотропными модификациями**. Явление аллотропии может быть вызвано двумя причинами:

- разным числом атомов в молекуле;
- образованием различных кристаллических форм (см. также главу 7).

Например, молекула фосфора в газообразном состоянии состоит из четырех атомов фосфора (P_4) (P_2 при температуре выше 1400°C). Твердый фосфор образует несколько аллотропных модификаций, наиболее известны из которых — белый, черный и красный фосфор, структура, физические и химические свойства которых сильно различаются.

Элемент кислород имеет две аллотропные модификации — кислород O_2 и озон O_3 , а элемент углерод — четыре (алмаз, графит, карбин (линейный полимер углерода) и фуллерен C_{60} — сферическая молекула, полая внутри).

1.3. Относительная масса элемента

Массы атомов и молекул очень малы. Например, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, кислорода — $2,66 \cdot 10^{-26}$ кг, железа — $9,30 \cdot 10^{-26}$ кг. Производить расчеты таких величин неудобно. Поэтому в качестве единицы измерения выбирают массу одного из атомов. Английский ученый Д. Дальтон предложил в качестве единицы измерения атомной массы массу атома водорода.

В настоящее время в качестве **атомной единицы массы** (а.е.м.) используют $1/12$ массы атома углерода:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1/12 \cdot 2 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Значение *относительной атомной* или *молекулярной* массы показывает, во сколько раз масса атома или молекулы больше, чем $1/12$ массы атома углерода изотопа ^{12}C .

Относительная атомная масса и относительная молекулярная масса — *безразмерные величины*.

Относительная атомная масса обозначается A_r (от латинского relative — относительный). Например, относительная атомная масса кислорода $A_r(\text{O}) = 15,999$, относительная атомная масса хлора $A_r(\text{Cl}) = 35,459$. Обычно значение A_r округляют до целого числа или до десятых долей.

Относительную молекулярную массу обозначают M_r , она равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы. Например:

$$M_r(\text{FeCl}_3) = A_r(\text{Fe}) + 3 \cdot A_r(\text{Cl}) = 55,847 + 3 \cdot 35,4527 = 162,2051$$

Абсолютная масса атома (молекулы) равна относительной атомной (молекулярной) массе, умноженной на а.е.м.:

$$m_A = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} \quad m_M = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

1.4. Моль. Молярная масса

Количество вещества определяется числом частиц, из которых состоит данное вещество (атомов, молекул, ионов и других), и обозначается греческой буквой ν (ню).

Для характеристики количества вещества в химии используют особую единицу измерения — моль.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (атомов, молекул или других), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг (12 г) изотопа углерода ^{12}C .

Экспериментально установлено, что один моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц (атомов, молекул или других). Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называют *числом Авогадро*. Физико-химическая постоянная, соответствующая этому числу, называется *постоянной Авогадро* и обозначается N_A :

$$N_A = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ моль}} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

В настоящее время известно более 60 независимых экспериментальных методов определения значения N_A .

Молярная масса связывает количество вещества с его массой. Молярная масса — это масса 1 моля вещества, то есть отношение массы вещества (m) к его количеству (ν), выраженное в кг/моль или г/моль:

$$M = \frac{m}{\nu}$$

Массу атома (молекулы) находят делением молярной массы на постоянную Авогадро:

$$m = \frac{M}{N_A}$$

2

Химические превращения. Основные стехиометрические законы химии

2.1. Химические превращения

Химические превращения (другое название — **химические реакции**) — это превращения веществ, которые сопровождаются изменением их состава и (или) строения.

Для записи химических реакций используют уравнения и схемы.

Химическим уравнением называют условную запись химической реакции с помощью химических знаков и формул.

В левой части уравнения записывают формулы веществ, вступающих в реакцию, а в правой — формулы веществ, образующихся в результате реакции (продуктов реакции). При этом количество атомов каждого элемента в обеих частях уравнения совпадает (в отличие от схемы).

Раздел химии, изучающий количественные соотношения (объемные и массовые) веществ, участвующих в химических реакциях, называется **стехиометрией**.

Коэффициенты перед формулами веществ в химических реакциях называют **стехиометрическими коэффициентами**.

Количества веществ, соответствующие уравнению реакции, называют **стехиометрическими количествами**.

Например, уравнение реакции растворения золота в царской водке (смеси 1:3 концентрированных азотной и соляной кислот) записывают так:



2.2. Основные законы стехиометрии

В основе стехиометрии лежат четыре закона: закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава вещества, закон кратных отношений и закон эквивалентов.

Закон сохранения массы веществ

Независимо сформулирован и экспериментально подтвержден М.В.Ломоносовым (в 1748–1756 гг.) и французским химиком А.Лавуазье (в 1789 г.):

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции¹.

Закон сохранения массы веществ сыграл огромную роль в развитии атомно-молекулярного учения. Он подтвердил, что, поскольку в химической реакции масса системы (совокупности веществ) не изменяется, то образования или разрушения атомов в химической реакции не происходит. Значит, при реакции молекулы обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется. Атомы в ходе химической реакции не изменяются.

Закон сохранения массы является частным случаем закона сохранения энергии²:

Энергия изолированной системы не изменяется.

Другими словами, в изолированной системе энергия (мера движения и взаимодействия различных видов материи) не производится и не исчезает, а только переходит из одной формы в другую. Взаимосвязь массы и энергии выражает уравнение Эйнштейна:

$$E = m \cdot c^2,$$

где E — энергия, m — масса, c — скорость света в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/сек).

Закон постоянства состава вещества

Закон постоянства состава вещества впервые сформулировал Ж.Пруст (1801–1807 гг.):

Каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав.

- 1 Формулировка М.В.Ломоносова: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому».
- 2 М.В.Ломоносов формулировал закон сохранения как единый закон вечности материи и движения: «...ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Как следствие, отсюда вытекает, что состав химического соединения не зависит от способа его получения¹.

Закон эквивалентов

Понятие эквивалента было введено Д. Дальтоном (1803 г.).

Эквивалент — это весовое количество элемента, соединяющееся с одной (точнее, с 1,00797) весовой частью водорода или замещающее его в соединениях.

Закон эквивалентов гласит:

Элементы всегда соединяются между собой в определенных весовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам. Это означает, что состав любого сложного вещества может быть выражен целыми числами эквивалентов входящих в него элементов.

Закон кратных отношений

Закон кратных отношений был сформулирован Д. Дальтоном в 1803 г.:

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то весовые количества одного элемента, соединяющегося с одним и тем же весовым количеством другого, относятся между собой как небольшие числа.

Классическая иллюстрация закона кратных отношений — пример оксидов азота.

Название и формула оксида	Состав оксида, %		Вес. часть кислорода на 1 вес. часть азота	Относительное весовое содержание кислорода
	азот	кислород		
Оксид азота (I), N ₂ O	67,3	36,3	0,57	1
Оксид азота (II), NO	46,7	53,3	1,14	2
Азотистый ангидрид, N ₂ O ₃	36,8	63,2	1,71	3
Диоксид азота, NO ₂	30,4	69,6	2,28	4
Азотный ангидрид, N ₂ O ₅	25,9	74,1	2,85	5

¹ В такой формулировке закон постоянства состава справедлив только для соединений молекулярной структуры (состоящих из молекул). Состав соединений немолекулярной структуры (атомной, ионной или с металлической решеткой) не является постоянным и может зависеть от способа получения.

3

Строение атома. Атомное ядро.
Изотопы. Стабильные и
метастабильные ядра.
Радиоактивные превращения,
деления ядер и ядерный синтез.
Уравнение радиоактивного распада.
Период полураспада

3.1. Строение атома

Основные объяснения всех химических явлений базируются на представлении о строении атомов.

В 1886 г. А.М.Бутлеров высказал гениальное предположение о том, что атомы «... не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам средствами...». Экспериментальные доказательства того, что атомы построены из более мелких частиц, были получены физиками только в конце XIX столетия.

В 1895 г. английский ученый Крукс в экспериментах по электрическому разряду в газах при низких давлениях обнаружил так называемые «катодные лучи» — поток отрицательно заряженных частиц. Позже английский физик Дж.Дж.Томпсон предположил, что эти отрицательно заряженные частицы присутствуют в любом веществе; их назвали *электронами*¹. Американский физик Милликен определил значение электрического заряда электрона. Этот заряд ($1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл (кулон)) называют *элементарной единицей заряда*.

В опытах А.Беккереля (1896) и далее М.Склодовской-Кюри было открыто явление самопроизвольного распада атомов некоторых элементов. Это явление изучалось в основном на соединениях радия (радий и полоний были выделены М.Кюри в 1898 г.)², было названо *радиоактивностью* и послужило прямым доказательством сложного строения атома.

Дальнейшие исследования, проведенные в основном Э.Резерфордом и его сотрудниками Гейгером и Марсденом, привели к идее о *планетарном строении атома* (Резерфорд, 1911). По этой модели в центре атома находится положительно заряженное ядро; объем ядра составляет ничтожно малую часть объема атома.

1 По-гречески electron — янтарь — вещество, электризующееся от трения.

2 М.Кюри выделила эти элементы из урановой руды и назвала открытые ею элементы полоний (Польша — родина М.Кюри) и радий (от латинского polonia и radius — луч).

Таблица 1. Массы и заряды фундаментальных частиц.

Частица	Заряд, Кл	Относительный заряд	Масса, кг	Масса, а.е.м.
протон	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,0073
нейтрон	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,0087
электрон	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	$5,4858 \cdot 10^{-4}$

Вокруг ядра вращаются электроны, размер атома определяется размерами орбит, по которым двигаются электроны.

Позднее, в 1920 году, Э.Резерфордом был открыт *протон* и Дж.Чедвиком (сотрудником Резерфорда) — *нейтрон* (1932).

К настоящему времени сформировалось следующее представление о строении атома:

1. Атом состоит из взаимодействующих между собой ядра и электронов. Масса атома составляет около 10^{-27} – 10^{-25} кг, его радиус — около 10^{-15} м.
2. Ядро атома заряжено положительно, а электроны — отрицательно.
3. В состав ядра входят протоны¹ и нейтроны², их общее название — *нуклоны*. Протон имеет положительный заряд, по абсолютному значению равный заряду электрона. Нейтрон не имеет заряда. **Заряд ядра (Z)** равен числу протонов.
4. Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента в периодической системе (см. главу 5). Сумма чисел протонов (N_p) и нейтронов (N) соответствует массовому числу атома (A):

$$A = N_p + N$$

Масса электрона в 2000 раз меньше массы протона, поэтому масса атома определяется массой ядра.

5. Атом электронейтрален. Число электронов равно числу протонов в ядре. Электроны вращаются вокруг ядра и составляют его электронную оболочку.

3.2. Изотопы

Химическим элементом называют вид атомов с одинаковым зарядом ядра. Разновидности атомов данного элемента, отличающиеся друг от друга числом нейтронов (следовательно — массой ядра), называют **изотопами**³.

1 От греч. proton — первичное.

2 От лат. neutrum — ни то, ни другое, нечто промежуточное.

3 От греческого (isos + topos) — одинаковый (равный) + место.

Иными словами, *изотопы* — это атомы одного элемента, имеющие разную массу.

При обозначении изотопов обычно указывают общее число протонов и нейтронов, например, калий — 39, или ^{39}K .

Термин *нуклид* используют для описания любых атомных структурных единиц, для которых указано число протонов и нейтронов. *Радионуклид* — это радиоактивный нуклид.

Нуклиды обозначают так:

Нуклонное число	СИМВОЛ	или	Число протонов	СИМВОЛ
Массовое число			Атомный номер	

Например, $^{16}_8\text{O}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$, протон ^1_1p , нейтрон ^1_0n и т.д. Можно сказать, что изотопы — это нуклиды одного элемента.

Обычно в природе существует несколько изотопов одного химического элемента.

Если элемент представляет собой смесь изотопов, то атомная масса элемента равна среднему значению из масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности.

Некоторые химические элементы встречаются в природе в виде только одного стабильного изотопа (например, фтор, натрий, фосфор и др.), но у большинства элементов встречается несколько изотопов (обычно два, три, четыре, а олово — это природная смесь десяти изотопов).

Разные изотопы одного элемента не имеют специальных названий. Единственное исключение — это водород, каждый изотоп которого имеет свое название и символ: ^1_1H — протий, ^2_1D — дейтерий, ^3_1T — тритий.

Химические свойства изотопов одного элемента практически одинаковы. Действительно, химические свойства определяются строением электронных оболочек атомов, а они у изотопов одинаковы (как одинаковы заряды их ядер).

Изотопы могут быть *устойчивыми* и *неустойчивыми* (радиоактивными). Продолжительность существования различных радиоактивных изотопов тоже разная — от тысячных долей секунды до тысяч миллионов лет.

Есть элементы, все изотопы которых радиоактивны. К ним относятся элементы, расположенные в периодической таблице после висмута, а также технеций и прометий. Такие элементы называются *радиоактивными*.

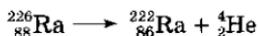
3.3. Радиоактивные превращения

Атомы некоторых элементов неустойчивы и распадаются с образованием более легких атомов (одного или нескольких). Ядро при этом расщепляется, и из его протонов и нейтронов образуются новые ядра. Электроны исходного атома образуют электронные оболочки новых атомов. Такой процесс называется **радиоактивным распадом**, а сам элемент называется *радиоактивным*.

Если превращения атомных ядер обусловлены их взаимодействием с другими ядрами или элементарными частицами, то такие превращения называют **ядерными реакциями**.

В уравнениях радиоактивного распада суммы массовых чисел (нуклонов) и суммы чисел протонов (суммы зарядов ядер) одинаковы в обеих частях уравнения.

Например, при распаде изотопа радия-226 ($Z = 88$) образуются два новых элемента — радон ($Z = 86$) и гелий ($Z = 2$):



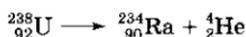
При распаде радиоактивные вещества испускают лучи трех типов, и соответственно выделяют три основных типа самопроизвольного распада.

α -Распад

α (альфа)-лучи — это ядра атомов гелия (${}_2^4\text{He}$). α -Лучи отклоняются в электрическом поле и проходят через слой металла не более 0,01 мм.

Когда изотоп претерпевает α -распад с испусканием α -частицы, его атомный номер уменьшается на 2, а массовое число — на 4. Получающийся изотоп принадлежит элементу, сдвинутому на две клетки к началу периодической системы (влево).

Например, при распаде урана образуется торий и гелий:



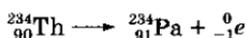
β -Распад

β (бета)-лучи — это электроны. β -Лучи также отклоняются в электрическом поле и способны пройти сквозь слой металла толщиной 0,01 м.

Когда изотоп распадается с испусканием электрона (нейтрон превращается в протон, при этом высвобождается электрон), его (изотопа) атомный номер увеличивается на 1, а массовое число не изменяется. Получающийся изотоп принадлежит элементу,

смещенному на одну клетку к концу периодической системы¹ (вправо).

Так, при распаде тория образуется протактиний:



γ-Распад

γ (гамма)-лучи (излучение с очень малой длиной волны) не несут электрического заряда и обладают очень высокой проникающей способностью (могут проходить сквозь слой металла толщиной 0,1 м).

При γ-распаде возбужденное ядро испускает γ-лучи; при этом энергия ядра уменьшается, а массовое число и атомный номер изотопа не изменяется.

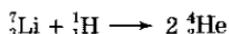
Искусственные радиоактивные превращения

Искусственные радиоактивные превращения могут быть вызваны бомбардировкой устойчивых изотопов различными частицами, например, α-частицами или нейтронами.

Первую ядерную реакцию осуществил Э. Резерфорд в 1919 г., бомбардируя атомы азота α-частицами в камере Вильсона:



Для проведения ядерной реакции можно использовать и другие частицы, например:



либо тяжелые частицы (${}_{6}^{12}\text{C}$ или ${}_{7}^{14}\text{N}$):

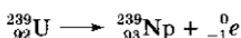
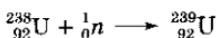


(Es — эйнштейний).

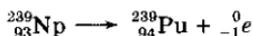
В 1930 году был создан первый ускоритель элементарных частиц (циклотрон), и после 1940 г. были получены 17 новых элементов, порядковые номера которых больше 92 (92 — порядковый номер самого тяжелого из естественных элементов — урана). Эти элементы называют трансурановыми.

Например, новый элемент нептуний был получен при облучении урана-238 нейтронами:

1 Периодическая система (таблица) элементов Д.И. Менделеева; здесь и далее — «периодическая система» («таблица»).



В свою очередь нептуний распадается с образованием нового элемента плутония:



3.4. Ядерный синтез и ядерное деление

Масса ядра меньше суммы масс протонов и нейтронов, из которых оно состоит. Эта разница, которую называют *дефектом массы*, преобразуется в *энергию связи ядра*. Энергия связи — это энергия, которую необходимо затратить для разъединения ядра на отдельные нуклоны. Соотношение между массой и энергией определяется уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

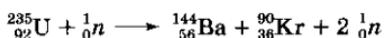
где E — выделившаяся энергия, m — дефект массы, c — скорость света.

Так как значение скорости света очень велико, то даже небольшое изменение массы эквивалентно потере (или выделению) очень большого количества энергии. Именно поэтому ядра связаны настолько прочно, а ядерные реакции являются таким мощным источником энергии.

Расчеты показали, что энергия связи атомного ядра зависит от массового числа (см. рис. 1), а наиболее устойчивы элементы с массовыми числами около 60.

Элементы с массами больше чем 60 а.е.м. должны быть способны к делению с образованием более легких и более устойчивых ядер и с выделением энергии. Элементы, ядра которых легче 60 а.е.м., должны быть способны к слиянию (при условии, что можно преодолеть силы отталкивания между ядрами), при этом образуются более тяжелые ядра и выделяется энергия. Эти процессы называют, соответственно, *ядерным делением* и *ядерным синтезом*.

Впервые расщепление ядер было осуществлено в 1939 году при облучении урана-235 нейтронами. В результате образуются два более легких атома, два нейтрона и выделяется энергия:



Если масса образца урана достаточно велика, чтобы вероятность столкновения образовавшихся нейтронов с другими атома-

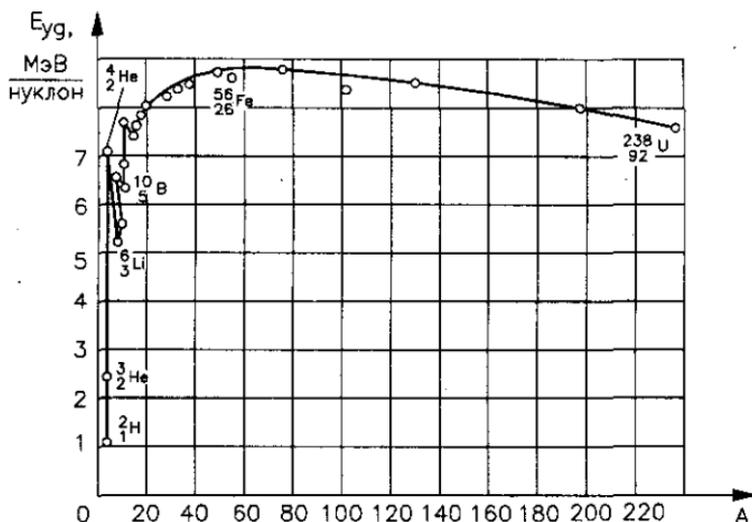


Рис. 1. Зависимость энергии связи, приходящейся на один нуклон, от массового числа.

ми урана была выше вероятности того, что они вылетят из образца (*критическая масса*), то возникает *цепная реакция*. На этом принципе основано действие ядерных реакторов и атомной бомбы. В ядерных реакторах процесс выделения энергии находится под контролем, а выделившуюся в ходе реакции теплоту используют для получения электроэнергии.

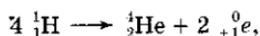
Ядерный синтез также может служить источником энергии.

При столкновении атомов дейтерия (они должны быть ускорены до очень высоких скоростей, чтобы преодолеть силы отталкивания между ядрами) может произойти реакция с образованием трития и водорода (протия):



Уменьшение массы при этом составляет 0,00432 а.е.м. ($3,01606 + 1,007825 - 2 \cdot 2,0141$), а выделившаяся энергия ($E = mc^2$) равна $6,46 \cdot 10^{13}$ Дж·моль⁻¹. Это приводит к тому, что если в синтезе участвует 4 кг дейтерия, выделяется энергия $3,89 \cdot 10^8$ МДж (а при сгорании 1 т угля выделяется только 33 МДж). Выделяющаяся энергия позволяет следующим атомам дейтерия вступить в реакцию, и возникает цепная реакция. Так устроена термоядерная бомба; в ней энергию, необходимую для начала цепной реакции, получают, взрывая сначала урановую бомбу.

Реакции ядерного синтеза служат источником энергии Солнца. Высокая температура внутри Солнца позволяет атомам водорода вступать в ядерную реакцию с образованием гелия:



где $\text{}^0_{+1}\text{e}$ — *позитрон* — элементарная частица, по массе равная массе электрона, но несущая положительный заряд.

3.5. Скорость радиоактивного распада

Скорость, с которой распадается радиоактивный изотоп, не зависит от внешних факторов, ее нельзя изменить. Она характерна для каждого радиоактивного элемента и пропорциональна числу нераспавшихся радиоактивных атомов (реакция первого порядка — см. главу 12).

Для характеристики скорости радиоактивного распада данного элемента используют понятие периода полураспада ($t_{1/2}$).

Период полураспада ($t_{1/2}$) — это время, за которое самопроизвольно распадается половина радиоактивного вещества.

Если обозначить исходное количество радиоактивных атомов N_0 , то количество оставшихся атомов к моменту времени t ($N(t)$) можно найти по формуле:

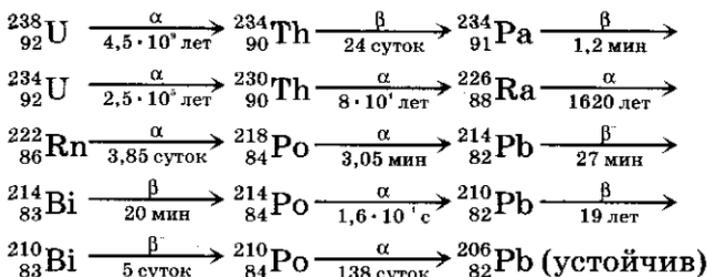
$$N(t) = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Константа скорости реакции распада (k , или постоянная распада) связана с периодом полураспада уравнением:

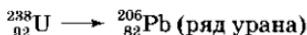
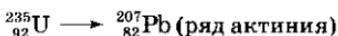
$$t_{1/2} = 0,693k$$

Постоянная распада характеризует устойчивость ядра радиоактивного изотопа.

Периоды полураспада различных атомов могут составлять и доли секунды, и миллиарды лет. Прекрасной иллюстрацией этого факта является последовательность радиоактивных распадов урана-238, в которой из одних элементов образуются новые, которые тоже распадаются — так до получения устойчивого изотопа $^{206}_{82}\text{Pb}$ (такая последовательность называется *радиоактивным рядом*).



Известно три естественных радиоактивных ряда:



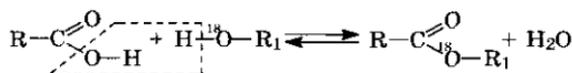
3.6. Применение радиоактивных изотопов

Различные способы применения радиоактивных изотопов (их называют «мечеными атомами») основаны на легкости их обнаружения по излучению и на возможности использования их излучения.

Собственно излучение радиоактивных изотопов используют в основном в медицине для подавления роста раковых опухолей и для стерилизации инструментов.

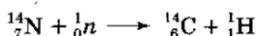
Гораздо шире используют возможности обнаружения «меченых атомов».

С помощью метода «меченых атомов» можно проследить обмен веществ в растительных и животных организмах (в том числе в медицине: изотопы часто используют для диагностики различных заболеваний). Радиоизотопы используют при исследовании структуры веществ и при изучении механизмов химических реакций, например, реакции этерификации:

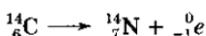


В аналитической химии используют метод «изотопного разбавления». В промышленности изотопы используют для обнаружения места утечки жидких веществ.

Для определения возраста останков животных и растений широко применяют *радиоуглеродный метод*. Он основан на том, что в процессе жизнедеятельности растения и животные усваивают углерод, который содержит радиоактивный изотоп углерода $^{14}_6\text{C}$; $^{14}_6\text{C}$ образуется в верхних слоях атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами космических лучей:



Когда растение или животное умирает, поглощение им углерода-14 прекращается, а накопившийся за время жизни в организме углерод-14 постепенно распадается:



Зная период полураспада изотопа ^{14}C (5730 лет) и измерив количество оставшегося ^{14}C , можно узнать возраст объекта исследования, т.е. время, когда этот углерод содержался в атмосфере (в виде CO_2).

4

Строение атома. Двойственная природа электрона. Строение электронных оболочек атомов. Квантовые числа. Атомные орбитали. Электронные конфигурации атомов в основном и возбужденном состоянии. Принцип Паули, правило Гунда

Прежде чем приступить к обсуждению различных теорий строения атома, обратим внимание на следующее. Человек живет в макромире и сталкивается с явлениями макромира — он видит их, может измерить, сравнить. Когда же речь идет о процессах и явлениях, происходящих на микроуровне, человек, чтобы объяснить, представить их себе, вынужден строить модели, теории, позволяющие объяснить явления микромира.

В процессе развития науки вновь получаемые экспериментальные данные либо укладываются в рамки существующей теории, либо нет. В последнем случае возникает необходимость создания новой модели, которая может принципиально отличаться от предыдущей. Но в любом случае и предыдущая, и последующая модели — это только *модель*, позволяющая объяснить, а иногда и предсказать результаты экспериментов — *на данном уровне развития науки*. Примером вышеизложенного является история развития представлений об атомно-молекулярном строении вещества, в том числе — о строении атома.

4.1. Теория Бора

Планетарная модель строения атома (электроны вращаются вокруг ядра атома, как планеты вокруг Солнца), предложенная Резерфордом, сыграла очень важную роль в развитии теории строения атома. Она объясняла многие экспериментальные данные и была очень наглядна. Однако у этой модели были и существенные недостатки. В частности, из электродинамики известно, что если заряд (в данном случае заряженная частица — электрон) вращается вокруг некоего центра, то он должен непрерывно излучать энергию в виде электромагнитных волн. Но, излучая, электрон должен был бы непрерывно терять энергию и в конце концов упасть на ядро, притянутый им. В действительности

ти этого не происходит, и в рамках модели Резерфорда объяснить это невозможно.

Отчасти преодолеть это противоречие позволила модель строения атома водорода, предложенная в 1913 г. датским физиком Н. Бором.

Эта модель основывалась на *квантовой теории* М. Планка (Германия, 1900–1911 гг.), согласно которой энергия излучается и поглощается не непрерывно, а определенными неделимыми порциями, называемыми *квантами*¹.

Величина кванта зависит от частоты излучаемой энергии:

$$E = h\nu$$

Это уравнение называется *уравнением Планка*; в нем E — энергия кванта, ν — частота колебаний и h — *постоянная Планка*. $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек. Отсюда следует, что энергия тела может меняться на величины, кратные $h\nu$, как величина электрического заряда всегда кратна заряду электрона. Постоянная Планка, так же как заряд электрона и скорость света, относится к числу *фундаментальных констант*, то есть таких, которые не могут быть выражены через другие параметры.

Основными положениями *теории строения атома Н. Бора* являются следующие:

1. Электрон вращается вокруг ядра не произвольно, а только по некоторым определенным (стационарным) круговым орбитам.
2. По стационарным орбитам электрон может двигаться без излучения энергии. Радиус каждой из орбит связан со скоростью движущегося по ней электрона:

$$m_e \cdot v \cdot r = n\hbar,$$

где m_e — масса электрона, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $n = 1, 2, 3 \dots$ ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек).

3. Ближайшая к ядру орбита соответствует наиболее устойчивому («*основному*») состоянию атома. При сообщении атому энергии извне его электрон может перейти на одну из более удаленных орбит; тогда говорят, что электрон находится на более высоком энергетическом уровне. Атом, содержащий электрон на одном из высоких энергетических уровней, называется «*возбужденным*». Средняя продолжительность жизни возбужденного атома составляет около 10^{-8} сек, затем следует переход в основное состояние.

1 От лат. quantum — сколько, и нем. quantum — количество.

4. Поглощение и излучение атомом энергии происходит только при перескоке (переходе) электрона с одной орбиты на другую. Величина энергии, излучаемой или поглощаемой при таком переходе (от начального состояния с энергией E_n к конечному с энергией E_k), определяется соотношением:

$$\Delta E = E_n - E_k = h\nu,$$

где ν — частота излучения.

В дальнейшем Зоммерфельд (Германия) показал, что стационарные орбиты могут быть не только круговыми, но и эллиптическими.

4.2. Квантовая теория строения атома

Теория Бора-Зоммерфельда хорошо объясняла экспериментальные данные, полученные для спектров атомов водорода. Однако эту модель не удалось применить ни для многоэлектронных атомов, ни для количественного объяснения химической связи. Проблема заключалась в том, что законы классической механики, которым подчиняются движения больших тел в макромире, не могут описать движения электронов и других частиц в микромире.

Выход из создавшегося положения был найден в 20-х годах благодаря развитию *квантовой механики*. Ее основатели — австриец Э.Мередиингер, француз Л. де Бройль, немец В.Гейзенберг и англичанин П.Дирак; все они были удостоены Нобелевской премии.

В основе современной теории строения атома лежит представление о *двойственной природе микрообъектов* (в том числе электронов) — они могут проявлять себя и как частицы, и как волны.

Иными словами, электрон (как и другие микрообъекты) обладает одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

Как *частица* электрон обладает массой и зарядом.

В то же время электрон обладает свойствами *волны* — способностью к интерференции и дифракции.

Математический аппарат квантовой механики чрезвычайно сложен, поэтому ограничимся лишь несколькими ее положениями — они важны для понимания строения атома и образования химической связи.

1. В 1924 г. де Бройль высказал предположение, что частицы обладают некоторыми свойствами волны. Длина волны λ для частицы массой m , движущейся со скоростью v , определяется соотношением:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

2. В 1927 году Гейзенбергом была выдвинута идея о том, что невозможно *одновременно* точно измерить скорость частицы и ее положение в пространстве, т.е. чем точнее мы измеряем скорость, тем больше погрешность в измерении координаты, и наоборот. Этот постулат получил название **принципа неопределенности**. Математически принцип неопределенности выражается соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \cdot m > \frac{h}{4\pi},$$

где Δx — неопределенность в положении частицы (в значении ее координаты в момент времени t), Δv_x — погрешность измерения скорости в направлении x , m — масса частицы.

3. Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *уравнением Шредингера* (1925 г.), другое его название — *волновое уравнение*.

Волновое уравнение Шредингера вводит понятие *вероятности* нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема. Решение этого уравнения дает величину плотности вероятности (ее обозначают ψ^2), характеризующую вероятность того, что электрон находится в данной малой области пространства. Уравнение Шредингера выполняется для любых микрочастиц; в случае электрона плотность вероятности называют *электронной плотностью*.

Область пространства, вероятность нахождения электрона в которой больше 95%, называется **атомной орбиталью** (или **электронным облаком**).

Это означает, что электрон не вращается по орбите вокруг ядра, а занимает вокруг него трехмерную область в пространстве — *атомную орбиталь* (термин «орбиталь» вводят, чтобы отличить ее от «орбиты» в модели Резерфорда-Бора).

В свою очередь, атом представляет собой ядро, окруженное трехмерным электронным облаком, причем форма электронного облака может быть различной.

4.3. Квантовые числа электронов

Из квантовой теории следует, что энергия электрона в атоме может принимать только некоторые определенные значения, т.е. уровни энергии электрона в атоме квантуются.

Для описания уровней энергии электрона в атоме, т.е. для описания движения электронов, вводят четыре *квантовых числа*: главное n , побочное l , магнитное m_l и спиновое m_s ¹.

Главное квантовое число n было введено Бором; оно определяет общую энергию электрона на данной орбитали.

Главное квантовое число может принимать любые целочисленные значения от $n = 1$ (ближайшая к ядру орбиталь с самой низкой энергией) до $n = \infty$ (электрон получил энергию, достаточную для отрыва от атома, — происходит **ионизация** атома).

В пределах одного энергетического уровня могут существовать энергетические подуровни; их характеризуют **вторым** (или **побочным**, или **орбитальным**) **квантовым числом** l , введенным Зоммерфельдом.

Второе квантовое число может принимать значения от 0 до $n - 1$.

Например, если $n = 4$, то $l = 0, 1, 2$ и 3 . Принято обозначать орбитали латинскими буквами; каждому значению квантового числа l соответствует свой символ:

Значение l	0	1	2	3	4	5
Символ орбитали	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Соответственно, говоря об энергетических подуровнях, называют их *s, p, d...*-состояниями электрона или *s, p, d...*-орбиталями.

Расположение электронов в атомах изображают с помощью **электронных формул**.

Например, для бора: ${}_5\text{B} - 1s^2 2s^2 2p^1$. Здесь цифра перед буквой показывает номер энергетического уровня, буква — форму элек-

1 У электрона в состояниях, соответствующих определенным (дискретным) значениям энергии, дискретны также и некоторые другие физические величины. Поэтому каждое состояние электрона характеризуется определенным набором нескольких физических величин. Для электрона в атоме такими величинами являются: 1) энергия, 2) орбитальный момент количества движения и 3) его проекция на выделенное направление в пространстве, а также 4) собственный момент количества движения электрона (*спин*). Дискретные значения этих величин выражаются определенными числами (их называют квантовыми и обозначают n, l, m_l, m_s , соответственно. Каждому состоянию электрона соответствует определенный набор (совокупность) квантовых чисел.

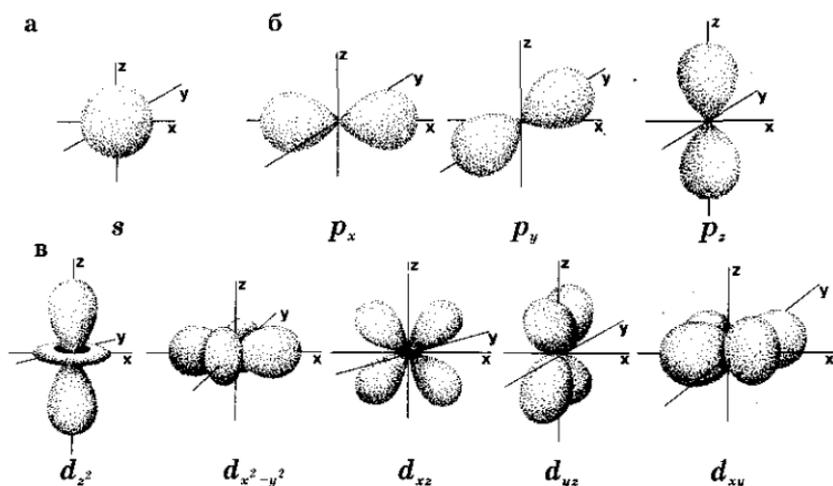


Рис. 2. Пространственная ориентация электронных облаков.

тронного облака, цифра справа над буквой — число электронов с данной формой облака.

Каждому энергетическому подуровню (и, значит, каждому побочному квантовому числу) соответствует своя форма электронного облака.

При $l = 0$ (s -орбиталь) электронное облако имеет форму сферы, симметричной относительно ядра, и вероятность найти электрон на расстоянии r от ядра одинакова во всех направлениях (рис. 2а). p -орбиталь ($l = 1$) напоминает по форме гантели; их три и каждая из них перпендикулярна двум другим (рис. 2б); форма d -орбиталей более сложная (рис. 2в). Формы f - и g -электронных облаков еще более сложные.

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве и обусловлено орбитальным магнитным моментом электрона (при движении электрона возникает магнитное поле).

Магнитное квантовое число может принимать значения любого целого числа от $-l$ до $+l$ (т.е. $2l + 1$, включая $l = 0$). Например,

- при $l = 0$ $m_l = 0$ (одна s -орбиталь)
- $l = 1$ $m_l = -1, 0, +1$ (три p -орбитали)
- $l = 2$ $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ (пять d -орбиталей)
- $l = 3$ $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ (семь f -орбиталей)

т.е. m_l показывает максимально возможное число орбиталей для каждого энергетического подуровня (для каждого значения l).

Четвертое квантовое число называют спиновым и обозначают m_s . Помимо движения вокруг ядра электрон обладает движением вокруг собственной оси — вращением. Это вращение называют спином¹. При вращении электрона вокруг своей оси по часовой стрелке (относительно орбиты электрона) спиновое квантовое число принимает значение $+1/2$, при вращении против часовой стрелки $m_s = -1/2$.

4.4. Электронные конфигурации атомов

Итак, атом представляет собой положительно заряженное ядро, окруженное электронной оболочкой. Поскольку химические свойства атомов зависят в основном от состояния их электронных оболочек (ядра атомов не принимают участия в химических реакциях), очень важно понимать, как располагаются электроны на энергетических уровнях и подуровнях.

Состояние каждого электрона в атоме определяется значением четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

При распределении электронов по орбиталям выполняются два основных принципа — принцип наименьшей энергии и принцип Паули. Рассмотрим их подробнее.

Принцип наименьшей энергии

В невозбужденном атоме электроны располагаются так, чтобы энергия атома была минимальной.

Первыми заполняются орбитали с самой низкой энергией.

Состояние атома, в котором все электроны имеют минимальную энергию, называется невозбужденным (основным) состоянием (см. также гл. 4.1).

Принцип Паули

Принцип исключения Паули (запрет Паули, 1925 г.):

Никакие два электрона не могут иметь одинаковые наборы четырех квантовых чисел.

Например, если главное квантовое число $n = 1$, то $l = 0$ и $m_l = 0$. Это означает, что в атоме может быть только два электрона с главным квантовым числом $n = 1$: они отличаются только значе-

¹ От англ. spin — крутиться.

ниями спиновых квантовых чисел ($m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$). Два электрона, находящиеся на одной орбитали и отличающиеся только значением спина, называются *спаренными*. Действительно, в атоме гелия ${}_2\text{He}$ имеются два s -электрона, сосуществующие на единственном энергетическом уровне; они обладают противоположными (антипараллельными) спинами.

В общем случае максимальное число электронов в атоме, которые могут обладать главным квантовым числом n , равно $2n^2$:

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2(1+3+5+7+\dots) = 2n^2$$

В соответствии с этой формулой на первом энергетическом уровне могут находиться два электрона ($n=1$, $N=2 \cdot 1^2=2$), на втором — восемь электронов ($n=2$, $N=2 \cdot 2^2=8$), на третьем — восемнадцать ($n=3$, $N=2 \cdot 3^2=18$) и т.д.

Схематически распределение электронов по орбиталям принято изображать с помощью клеток («квантовых ячеек»).

Каждая клетка изображает орбиталь и может содержать два электрона с противоположными спинами: $m_s = +1/2$ (на схеме — стрелка вверх) и $m_s = -1/2$ (на схеме — стрелка вниз).

Тогда электронная конфигурация атома водорода ${}_1\text{H}$ выразится схемой $1s^1$:



а строение электронной оболочки атома гелия ${}_2\text{He}$ ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$, $m_s = +1/2$ и $-1/2$) можно представить так: $1s^2$, или так:



В соответствии с принципом Паули в одной квантовой ячейке не может быть двух электронов с одинаковыми спинами.

Для изображения p -оболочки нужны три клетки (по числу орбиталей), для изображения d -оболочек нужно пять клеток и т.д. Следует помнить, что сначала электроны заполняют ячейки (орбитали) с самой низкой энергией.

На рис.3 представлена схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней.

На рисунке хорошо видно, что электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$. Почему $4s$ -орбиталь заполняется электронами раньше, чем $3d$, а на $4f$ -подуровень электроны могут попасть только когда заполнены $5p$ и $6s$ -орбитали? Это объясняется тем, что энергия электрона на $4s$ -подуровне меньше, чем на подуровне $3d$ (аналогично — с $4f$

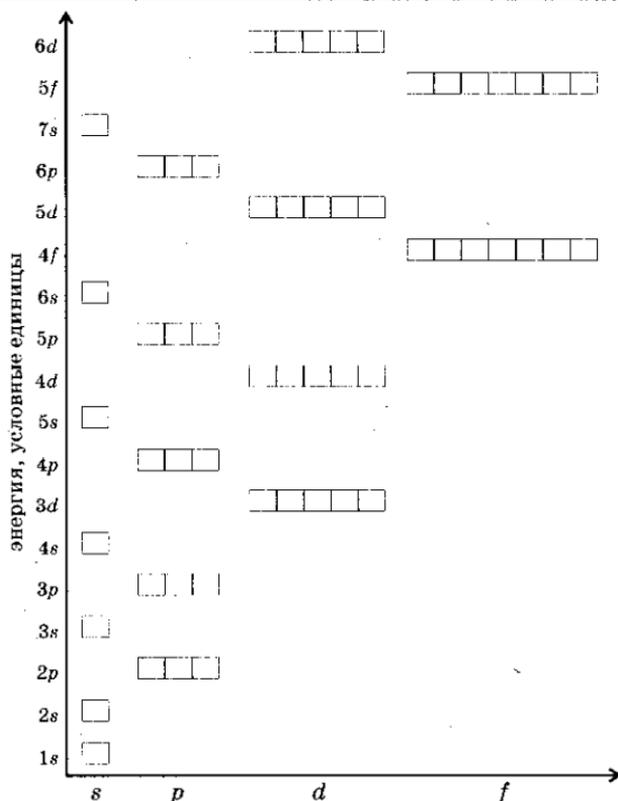


Рис. 3. Уровни энергии атомных орбиталей (схематическое изображение).

и $5p$), а в соответствии с принципом наименьшей энергии каждый вновь добавляемый электрон стремится занять самый низкий (из еще не заполненных) энергетический уровень (см. схему на рис. 3).

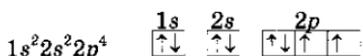
В общем случае это правило было сформулировано *М.В.Клечковским* (1961 г.): в основном состоянии электрон занимает уровень с наименьшим значением суммы $n + l$, а не с минимальным значением n . Если значения суммы квантовых чисел $n + l$ подуровней равны, то сначала заполняется подуровень с наименьшим значением n .

Действительно, для $4s$ -орбитали $n + l = 4 + 0 = 4$, а для $3d$ $n + l = 3 + 2 = 5$, т.е. сначала заполняется электронами $4s$ -подуровень, а только затем $3d$ (это происходит у элементов 4 периода периодической системы). Для $4f$ -орбитали $n + l = 4 + 3 = 7$, а для $6s$ $n + l = 6 + 0 = 6$, значит, на $4f$ -орбиталь электроны попадают только когда $5p$ и $6s$ -орбитали заполнены.

Правило Гунда

При заполнении электронных оболочек электронами следует учитывать **правило мультиплетности Гунда** (1927 г.): при данном значении l (т.е. в пределах одного подуровня) электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Например, строение электронных оболочек атома кислорода ${}_8\text{O}$ отображается схемой:



После заполнения $1s$ и $2s$ -орбиталей оставшиеся 4 электрона будут стремиться занять максимальное число p -орбиталей; при этом суммарный спин составит $3 \cdot 1/2 - 1/2 = 1$.

Если бы электроны расположились на p -орбиталях иначе, т.е. $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \square \\ \hline \end{array}$, то их суммарный спин был бы равен $+1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 = 0$.

Электронная конфигурация большинства атомов представлена в приложении.

Как правильно расположить электроны по подуровням? Следует помнить два основных правила.

1. Сначала полностью заполняют подуровень с более низкой энергией (проверка: $n + l$ каждого следующего подуровня больше, чем $n + l$ предыдущего), только затем переходят на следующий подуровень.
2. При заполнении подуровня с несколькими орбиталями сначала заполняют все орбитали электронами с одним спином и только затем добавляют на каждую орбиталь по второму электрону с противоположным спином.

5

Периодический закон и его обоснование с точки зрения электронного строения атомов. Периодическая система элементов

5.1. Периодический закон

В 1869 г. великим русским химиком Дмитрием Ивановичем Менделеевым был открыт один из фундаментальных законов природы — **периодический закон химических элементов**. Это открытие стало научной основой химии.

Ко времени открытия периодического закона было известно 63 химических элемента. Многими химиками предпринимались попытки систематизировать разнообразные элементы в рамках единой логической схемы, найти закономерности в списке элементов. Уже было замечено, что некоторые элементы проявляют близкие химические свойства — их объединили в группы. Позднее группы родственных по свойствам элементов называли естественными группами. Было известно шесть таких групп: щелочные металлы, щелочно-земельные металлы, галогены, группы азота, кислорода и водорода.

После проведения Всемирного конгресса химиков в 1860 г. стало понятно, что важнейшей характеристикой химического элемента является его атомный вес. В 1862–1864 гг. рядом ученых (А. де Шанкуртуа, Франция; У.Олдинг и Дж. Ньюлендс, Англия; Л. Мейер, Германия) были сделаны попытки классификации элементов на основе их атомных масс; были высказаны предположения о периодичности свойств элементов в зависимости от их атомных масс. Однако каждая из этих классификаций обладала серьезными недостатками; ни в одной из этих классификаций не было предложено закономерности свойств, справедливой для всех без исключения элементов.

Идея о том, что «имеется закономерность в численных величинах атомных весов» (по словам немецкого ученого Л.Мейера) буквально «носила в воздухе», однако решительным успехом увенчались только исследования гениального ученого Д.И.Менделеева.

Расположив элементы в порядке возрастания атомных весов и отметив периодическое изменение свойств элементов, Д.И. Менделеев сформулировал **периодический закон**:

Свойства элементов, а поэтому и свойства образуемых ими простых и сложных веществ, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

Графическим изображением периодического закона явилась **периодическая таблица**, в которой Д.И. Менделеев расположил элементы в порядке возрастания их атомного веса и выделил вертикальные столбцы сходных по свойствам элементов.

В таблице химических элементов Д.И. Менделеева семь периодов, десять рядов и восемь вертикальных столбцов (групп).

Периодами Менделеев назвал горизонтальные ряды элементов, в пределах которых свойства элементов последовательно изменяются. В начале каждого периода стоит щелочной металл (исключение — 1-й период); каждый период заканчивается инертным элементом.

В первом периоде только два элемента: водород и гелий. Во втором и третьем периоде по восемь элементов (они называются **малыми периодами**), в четвертом и пятом по восемнадцать элементов; в шестом — тридцать два; в седьмом пока известно двадцать три элемента.

Вертикальные столбцы (**группы**) разделены на подгруппы (главную и побочную).

Не останавливаясь подробно на структуре периодической таблицы, подчеркнем, что Д.И. Менделеев не только открыл периодический закон, но и использовал его для предсказания существования многих неизвестных к тому времени элементов и их свойств, оставляя для них пустые клетки в таблице, и для исправления атомных весов некоторых известных элементов в соответствии с их свойствами. Атомные веса и свойства открытых позже элементов блистательно совпали с предсказанными Менделеевым, подтвердив правильность предложенной классификации.

5.2. Теоретическое обоснование периодической системы элементов Д.И. Менделеева

Обосновать периодический закон в рамках науки конца XIX века было невозможно. Это хорошо понимал сам Менделеев: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется

внешнему закону, природу которого нет еще средств охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц» (Д.И.Менделеев, «Основы химии»).

Объяснить периодичность изменения свойств элементов позволяют современные представления о строении атома.

На основе современных представлений о строении атома периодический закон формулируется так:

Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.

Рассмотрим теперь строение электронных оболочек атомов, составляющих периоды в периодической системе элементов (см. таблицу 1 Приложения).

Первый период. Единственный электрон водорода ${}_1\text{H}$ размещается на $1s$ -орбитали; у гелия ${}_2\text{He}$ два электрона, которые целиком заполняют s -орбиталь: $1s^2$, ${}_1\text{H}$ и ${}_2\text{He}$ — s -элементы.

Вообще все элементы делят на s , p , d или f -элементы в зависимости от того, какой подуровень их электронных оболочек заполняется электронами последним. К s -элементам вообще относятся первые два элемента каждого периода.

Второй период. У атомов элементов второго периода (${}_3\text{Li}$ — ${}_{10}\text{Ne}$, всего восемь) заполнен первый электронный слой и заполняется второй. У первых двух элементов заполняется $2s$ -подуровень (это s -элементы), у последующих шести — $2p$ -подуровни (это p -элементы):

${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$...	${}_{10}\text{Ne}$
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$...	$1s^2 2s^2 2p^6$

У ${}_{10}\text{Ne}$ полностью завершен второй энергетический уровень, на его внешней оболочке 8 электронов.

Третий период. У атомов элементов третьего периода (${}_{11}\text{Na}$ — ${}_{18}\text{Ar}$, всего восемь) первые два энергетических слоя заполнены и имеют конфигурацию неона ($1s^2 2s^2 2p^6$); начинается заполнение электронами третьего энергетического уровня (у ${}_{11}\text{Na}$ на внешнем слое один электрон на s -подуровне, у ${}_{12}\text{Mg}$ на внешнем слое 2 электрона заполняют $3s$ -орбиталь, далее электроны заполняют $3p$ -подуровень). У аргона (инертный газ, по свойствам аналог неона) полностью заполнены $3s$ и $3p$ -подуровни:

химический элемент	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$	$_{13}\text{Al}$...	$_{18}\text{Ar}$
строение внешнего электронного слоя	$3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$...	$3s^23p^6$

Таким образом, период также начинается с двух *s*-элементов, затем следует шесть *p*-элементов.

Четвертый период объединяет 18 элементов (от $_{19}\text{K}$ до $_{36}\text{Kr}$). У атомов элементов четвертого периода электроны после заполнения $3s$ и $3p$ -орбиталей (электронная конфигурация аргона) заполняют сначала *s*-орбиталь четвертого уровня, энергия которого ниже, чем энергия $3d$ -подуровня (см. рис. 3): строение электронной оболочки калия: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. После заполнения внешней $4s$ -орбитали (у $_{20}\text{Ca}$ — $4s^2$) электроны начинают заполнять $3d$ -подуровень, на котором могут разместиться 10 электронов. Последовательное заполнение электронами $3d$ -подуровня осуществляется у десяти элементов от $_{21}\text{Sc}$ до $_{30}\text{Zn}$: химические свойства этих *d*-элементов (их еще называют **переходными металлами**) существенно не различаются. Далее от $_{31}\text{Ga}$ до $_{36}\text{Kr}$ (инертный газ) происходит заселение $4p$ -орбиталей.

Таким образом, в конце четвертого периода стоят шесть *p*-элементов, у последнего элемента периода (криптона) на внешнем уровне также восемь электронов: $4s^24p^6$.

У двух элементов четвертого периода (кроме первого — К) — у хрома и меди — на внешнем слое только один электрон: $4s^1$. Это объясняется так называемым «проскоком» электрона с внешнего $4s$ -уровня на предвнешний $3d$ -подуровень и приводит к заполнению всех пяти $3d$ -орбиталей (по одному электрону на $3d$ -орбиталь у хрома, по 2 — у меди — см. правило Гунда).

Пятый период — это второй большой период (большие периоды — все, начиная с четвертого), в нем также 18 элементов ($_{37}\text{Rb}$ — $_{54}\text{Xe}$). Он начинается с двух *s*-элементов ($_{37}\text{Rb}$, $_{38}\text{Sr}$) затем идут 10 *d*-элементов (от $_{39}\text{Y}$ до $_{48}\text{Cd}$ — у них последним заполняется предвнешний $4d$ -слой) и 6*p*-элементов ($_{49}\text{In}$ — $_{54}\text{Xe}$ у них, минуя $4f$ -подуровень, заполняется более энергетически выгодный $5p$ -подуровень). У последнего элемента периода — благородного газа ксенона ($_{54}\text{Xe}$) — на внешнем пятом энергетическом уровне восемь электронов $5s^25p^6$.

Шестой период состоит из 32 элементов, начинаясь цезием ($_{55}\text{Cs}$), на внешнем $6s$ -подуровне которого размещен один электрон. Далее идут $_{56}\text{Ba}$ (также *s*-элемент, у него заполнена $6s$ -орбиталь), затем $_{57}\text{La}$ (у него 1 электрон поступает на $5d$ -подуровень и

четырнадцать f -элементов, в которых достраивается $4f$ -подуровень, третий по счету от внешнего. Эти элементы — **лантаноиды** — очень похожи по свойствам друг на друга, т.к. их электронные конфигурации отличаются только степенью заполнения глубинного $4f$ -подуровня. Их 14, по числу электронов, способных разместиться на 7 орбиталях f -подуровня. Лантаноиды образуют **первый ряд редкоземельных элементов** (от ${}_{57}\text{La}$ до ${}_{71}\text{Lu}$). Затем возобновляется заполнение $5d$ -подуровня; эти элементы (от ${}_{72}\text{Hf}$ до ${}_{80}\text{Hg}$) называют **вторым переходным рядом**.

Седьмой период — это последний, незавершенный период. Он начинается с франция (${}_{87}\text{Fr}$); последний из встречающихся в природе элементов — уран (${}_{92}\text{U}$). У элементов, следующих за ${}_{88}\text{Ra}$ (внешняя электронная конфигурация $7s^2$), вновь повторяется ситуация, которая наблюдалась в 6 периоде у элементов после ${}_{57}\text{La}$: последний электрон актиния поступает на $6d$ -подуровень, затем заполняется последовательно $5f$ -подуровень (на нем тоже размещается 14 электронов, соответственно выделяют ряд близких по свойствам элементов — **актиноидов**, их 14 — это **второй ряд редкоземельных элементов**). Затем вновь продолжается заполнение $6d$ -подуровня (начиная с курчатовия ${}_{104}\text{Ku}$).

Рассмотрев так подробно электронные конфигурации элементов, мы видим, что строение электронных оболочек атомов подчиняется строгим закономерностям, а периодическая система Д.И.Менделеева является отражением этих закономерностей.

5.3. Периодическая таблица и строение атомов

Рассмотрим структуру периодической таблицы с точки зрения периодичности изменения электронных конфигураций составляющих ее элементов.

Горизонтальные ряды образуют периоды. Каждый период начинается с элемента, на внешнем электронном уровне которого $1s$ -электрон. В первом периоде это водород, во всех остальных — щелочные металлы. Далее, с ростом положительного заряда ядра количество электронов на внешнем уровне увеличивается (в малых периодах и нечетных рядах больших периодов) до двух (первый период) или до восьми (все остальные периоды); каждый период заканчивается инертным элементом с конфигурацией внешнего электронного слоя ns^2np^6 . В четных рядах больших периодов с возрастанием заряда ядра число электронов на внешнем слое электронной оболочки не меняется (ns^1 или ns^2), поэтому свойства элементов в этих рядах изменяются очень медленно (это

вызвано тем, что заполняются не внешние, а глубинные слои оболочки атома). Соответственно:

Во всех периодах с увеличением атомных масс (слева направо) наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических свойств (от щелочных металлов до галогенов).

Валентность элементов в соединениях с кислородом в малых периодах и нечетных рядах больших периодов растет от 1 у водорода и щелочных металлов до 7 у галогенов — по числу электронов на внешнем слое электронной оболочки.

Количество периодов соответствует количеству электронных уровней атомов элементов. У атомов элементов первого периода электронная оболочка состоит из одного электронного слоя, электронная оболочка атомов второго периода состоит из электронов, расположенных на двух энергетических уровнях и т.д. Иными словами:

Номер периода соответствует числу энергетических уровней атомов, заполняемых электронами.

Теперь обратимся к *вертикальным рядам* периодической системы (группам). Их восемь, причем каждая группа состоит из двух подгрупп — главной и побочной.

Деление групп на подгруппы объясняется различием электронных конфигураций атомов составляющих их элементов. Действительно, внешние слои электронных оболочек атомов элементов одной вертикали (т.е. главной или побочной подгруппы) всегда имеют одинаковое строение. У элементов главных групп последними заполняются либо *s*-орбитали (*s*-элементы), либо *p*-орбитали (*p*-элементы). У элементов первой главной подгруппы на внешнем слое 1*s*-электрон, у элементов второй — 2*s*-электрона, у элементов третьей — строение внешней оболочки ns^2np^1 и так далее до главной подгруппы восьмой группы: у инертных газов завершено строение внешнего уровня: ns^2np^6 . Таким образом:

Атомы элементов главных подгрупп имеют на внешних уровнях число электронов, равное номеру группы.

Элементы, объединенные в боковые подгруппы, также имеют сходное строение внешнего слоя электронных оболочек атомов. На внешних оболочках атомов побочных подгрупп содержится по одному или два *s*-электрона и заполняется *d*-подуровень пред-

внешнего уровня. У лантаноидов и актиноидов при одинаковом строении внешнего s - и предвнешнего d -подуровней заполняется третий снаружи f -подуровень. Во всяком случае, у элементов одной подгруппы строение внешнего уровня электронной оболочки всегда одинаковое.

Рассмотрим, например, V группу периодической системы элементов.

Главная подгруппа (подгруппа азота)	Побочная подгруппа (подгруппа ванадия)
N ... $2s^2 2p^3$	V ... $3d^3 4s^2$
P ... $3s^2 3p^3$	Nb ... $4d^4 5s^1$
As ... $4s^2 4p^3$	Ta ... $5d^3 6s^2$
Sb ... $5s^2 5p^3$	Ns ... $6d^3 7s^2$
Bi ... $6s^2 6p^3$	

Мы видим, что главную подгруппу образуют p -элементы, а боковую — d -элементы.

Необычное строение имеет VIII группа. В ней не одна, а три боковых подгруппы — железа, кобальта и никеля. Их образуют так называемые **триады** близких по химическим свойствам переходных элементов Fe — Co — Ni, Ru — Rh — Pd, Os — Ir — Pt.

Сходство строения электронных оболочек атомов элементов приводит к сходству их физических и химических свойств.

Усложнение строения электронной оболочки атомов приводит к различиям в свойствах элементов.

Рассмотрим, например, VII группу периодической таблицы. У элементов главной подгруппы по семь электронов на внешней электронной оболочке — это типичные неметаллы. У элементов подгруппы марганца на внешней оболочке два электрона — это металлы. Однако при образовании соединений элементы подгруппы марганца способны отдавать для образования химической связи не только 2 электрона с внешнего подуровня, но и еще 5 электронов предвнешнего слоя. В общем случае *различие свойств у элементов главных и побочных подгрупп объясняется тем, что у элементов побочных подгрупп валентными являются электроны не только внешних, но и предвнешних уровней.*

Для элементов одной группы характерны следующие закономерности:

1. Высшая валентность элементов в соединениях с кислородом соответствует номеру группы.

2. В главных подгруппах с увеличением атомных масс (сверху вниз) усиливаются металлические свойства элементов и ослабевают неметаллические.

Итак, металлические свойства элементов в таблице усиливаются сверху вниз по вертикали и справа налево по горизонтали.

Особое значение в таблице занимает *водород*. У него только один электрон. Он может отдать его — и проявит себя как элемент главной подгруппы I группы (щелочные металлы). Если водород присоединит один электрон, его внешняя (и единственная) s-орбиталь заполнится и он проявит себя как элемент главной подгруппы VII группы (как галоген). Поэтому водород помещают в две группы (I и VII), в одну из них (VII) — условно.

Таким образом, мы можем узнать очень многое об элементе по его положению в периодической таблице.

1. Заряд ядра (число протонов) — это номер элемента в таблице.
 2. Атомный вес элемента.
 3. Число нейтронов в ядре атома элемента — по разнице атомной массы и числа протонов.
 4. Число электронов, составляющих электронную оболочку атома, — оно равно числу протонов (номеру элемента в таблице).
 5. Количество энергетических уровней электронной оболочки — оно равно номеру периода, в котором располагается элемент.
 6. Число валентных (способных к образованию химических связей) электронов — оно равно номеру группы, в которой находится элемент.
- Для элементов главных подгрупп номер группы указывает на количество электронов на внешнем уровне электронной оболочки атома.
 - Количество электронов на заполняемом предвнешнем уровне — оно равно разности между общим количеством электронов и количеством электронов на внешнем уровне.

5.4. Периодичность свойств элементов и их соединений

Периодичность строения электронных оболочек атомов приводит к тому, что и свойства элементов меняются периодически.

Важнейшие из них — радиус атома и атомный объем, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность

атома. В свою очередь, физические и химические свойства элементов и их соединений определяются перечисленными выше свойствами атомов.

Рассмотрим, например, как меняются *атомные объемы*¹ с увеличением номера элементов.

Понятно, что число электронных оболочек атомов элементов в пределах одной подгруппы увеличивается с возрастанием номера элемента (в направлении сверху вниз в таблице). Поэтому в том же направлении наблюдается тенденция к увеличению атомных объемов.

В периодах самый большой атомный объем имеет элемент, с которого начинается период; самый маленький атомный объем у последнего элемента периода, т.е. в периодах наблюдается тенденция к уменьшению атомных объемов — происходит как бы «сжатие» атомов. Объяснить это явление можно тем, что взаимодействие между ядром и электронами является электростатическим (в первом приближении, хотя это довольно грубая оценка). Тогда сила этого взаимодействия подчиняется закону Кулона:

$$F = -k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2},$$

где q_1 и q_2 — заряды частиц, а r — расстояние между ними.

Следовательно, чем больше электронов находится на внешнем слое, т.е. чем больше отрицательный заряд, тем сильнее взаимодействие между ядром и электронами и тем меньше атомный радиус (и соответственно атомный объем).

На рис. 4 хорошо видно, что зависимость атомных объемов элементов от их порядкового номера действительно имеет ярко выраженную периодичность.

Очень важной характеристикой атомов является **энергия ионизации атома** — количество энергии, которое необходимо для отрыва электрона от атома; ее выражают в джоулях на моль (или кДж/моль). Зависимость энергии ионизации атомов от их порядкового номера представлена на рис. 5; хорошо видно, что эта зависимость также имеет периодический характер. На рисунке видно, что в пределах периода ($H \rightarrow He$, $Li \rightarrow Ne$ и т.д.) с ростом заряда ядра энергия ионизации увеличивается, наибольшая энергия ионизации проявляется у атомов инертных газов, имеющих исключительно стабильную электронную конфигурацию.

В подгруппах *s*- и *p*-элементов энергия ионизации в целом уменьшается с ростом заряда атомов, поскольку чем дальше от

1 Атомным объемом называется объем, занимаемый грамм-атомом простого вещества.

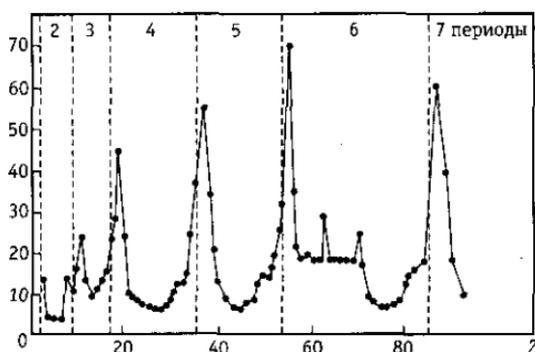


Рис. 4. Зависимость атомного объема простых веществ от порядкового номера элемента.

ядра расположен внешний электрон атома, тем слабее его связь с ядром.

Ниже (гл.6) будет рассмотрена связь со строением атома **электроотрицательности** — способности атома при образовании химической связи оттягивать валентные электроны от атомов других элементов. Здесь же отметим только, что для элементов главных подгрупп внутри периода электроотрицательность сильно увеличивается с увеличением номера группы. Внутри группы с увеличением номера периода (в направлении сверху вниз в таблице) электроотрицательность уменьшается более плавно. Эта тенденция ослабевает при увеличении номера периода.

Зависимость *физических свойств* элементов (плотности, температуры кипения и плавления, электропроводности и т.д.) от номера элемента в таблице (от строения атома) более сложная.

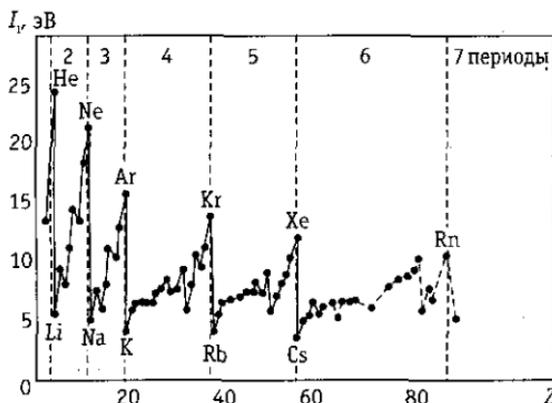


Рис. 5. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента.

Таблица 2. Физические свойства s-металлов

Название	Z	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль
Литий	3	180	1330	0,15	519
Натрий	11	98	892	0,19	494
Калий	19	64	760	0,23	418
Рубидий	37	39	688	0,24	402
Цезий	55	29	690	0,26	376
Бериллий	4	1280	2770	0,11	2660
Магний	12	650	1110	0,16	2186
Кальций	20	840	1440	0,20	1740
Стронций	38	768	1380	0,21	1608
Барий	56	714	1640	0,22	1468

Отметим только, что и эта зависимость имеет периодический характер. В качестве примера рассмотрим данные, представленные в Таблице 2.

В ней приведены некоторые физические свойства элементов главных подгрупп I и II групп периодической таблицы. Легко видеть, что с увеличением заряда ядра (и с увеличением радиуса атома) температура плавления и кипения, а также энергия ионизации металлов увеличивается (т.е. в направлении сверху вниз в подгруппе). Кривая зависимости температуры плавления элементов от их порядкового номера приведена на рис. 6

Вообще с увеличением порядкового номера в периоде металлические свойства ослабевают, а неметаллические усиливаются. С увеличением порядкового номера в группе металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают.

Выше мы говорили о том, что химические свойства элементов во многом определяются электроотрицательностью и энергией ионизации их атомов, которая, в свою очередь, зависит от строения электронных оболочек атомов, меняющихся периодически.

Рассмотрим в общих чертах, как меняются химические свойства элементов и их соединений с кислородом и водородом.

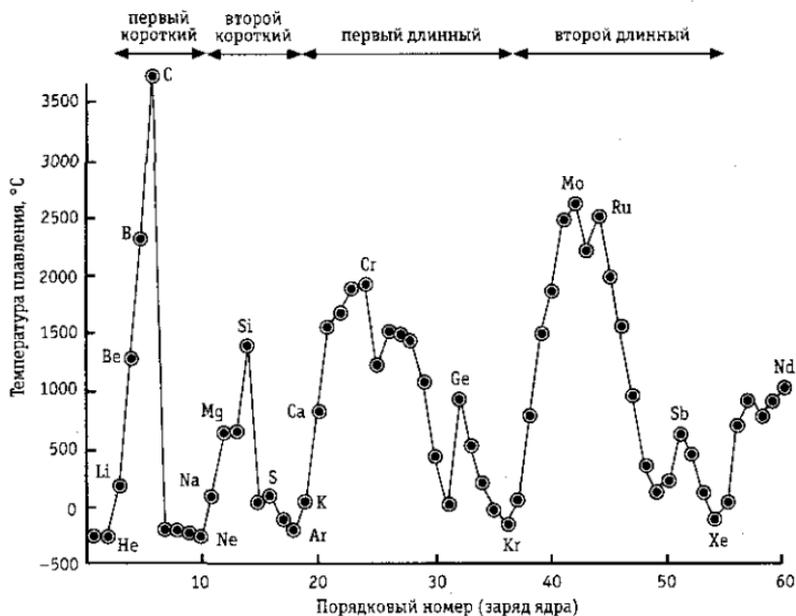


Рис. 6. Периодичность температур плавления элементов.

Количество валентных электронов в периоде меняется от одного у элементов первой группы до семи у элементов седьмой группы. Соответственно изменяется значение высшей степени окисления элементов и, следовательно, состав оксидов элементов в их высшей степени окисления:



В этом ряду с увеличением порядкового номера элемента наблюдается ослабление основных свойств оксидов и усиление их кислотных свойств.

Аналогичная зависимость наблюдается для свойств гидроксидов (отвечающих высшей степени окисления элементов).

Группа:	I	II	III	IV	V	VI	VII
ослабление основных свойств оксидов, гидроксидов							усиление кислотных свойств оксидов, гидроксидов

Не останавливаясь подробно на причине этого явления, отметим только, что кислотно-основные свойства соединений во многом зависят от строения внешних уровней электронных оболочек атомов этих элементов.

Таблица 3. Водородные соединения и изменение свойств водородных соединений элементов в периодической системе с ростом заряда ядер

г р у п п ы э л е м е н т о в						
I	II	III	IV	V	VI	VII
полярность связи уменьшается			полярность связи уменьшается			
LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆ боран	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃ алан	SiH ₄ силан	PH ₃ фосфин	H ₂ S	HCl
			GeH ₄ герман	AsH ₃ арсин	H ₂ Se	HBr
CsH	BaH ₂		SnH ₄ станан	SbH ₃ стибин	H ₂ Te	HI
гидриды водорода твердые вещества с ионным типом связи; кристаллы белого цвета			промежуточные соединения		летучие соединения (ковалентная полярная связь)	

Так, оксиды и гидроксиды *s*-элементов образуют щелочные растворы, оксиды и большинство гидроксидов *p*-элементов являются кислотными, а оксиды и гидроксиды *d*-элементов, как правило, основные, нерастворимые в воде, а в некоторых случаях проявляют амфотерные свойства.

Зависимость свойств гидридов от положения элементов в периодической таблице (главная подгруппа) представлена в таблице 3.

Таким образом, свойства простых веществ, а также их соединений действительно находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового номера) элемента.

6

Химическая связь. Типы химической связи

6.1. Природа химической связи

При обычных условиях атомы подавляющего большинства химических элементов связаны в химические соединения. Исключением являются только элементы главной подгруппы VIII группы периодической системы — так называемые благородные (или инертные) элементы, существующие в обычных условиях в виде одноатомного газа. Атомы остальных элементов объединяются в более сложные частицы — молекулы, ионы или свободные радикалы.

Что заставляет атомы «взаимодействовать» или «связываться» друг с другом? Какова движущая сила этого взаимодействия? Почему благородные газы не принимают участия в химических реакциях (химически инертны)?

Ответ на эти вопросы дает **теория химической связи**, независимо выдвинутая Дж.Льюисом и Б.Косселем в 1916 г.

В основе этой теории лежат два постулата:

1. Химическая связь образуется двумя электронами, которые становятся общими для обоих участвующих в связи атомов, т.е. в образовавшейся молекуле такая пара электронов принадлежит двум атомам одновременно (Дж.Льюис, 1916 г.).
2. Вступая в соединения, атом всякого элемента стремится приобрести электронную оболочку атома ближайшего (в периодической системе) инертного газа — восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дуплет) — так называемое **правило октета**¹ (В.Коссель, 1916). Следствие этого положения — атом сохраняет в молекуле в известной степени обособленное существование.

¹ Это правило справедливо только для *s*- и *p*-элементов. У *d*-элементов заполняемый уровень содержит 18 электронов, у *f* — 32.

Для описания соединения двух атомов используют термин «химическая связь». В образовании химической связи участвуют электроны, которые расположены на внешних энергетических уровнях и потому наименее прочно связаны с ядром — так называемые *валентные электроны*.

Соединяясь, атомы элементов могут образовывать три вида частиц, участвующих в химических реакциях: молекулы, ионы и свободные радикалы.

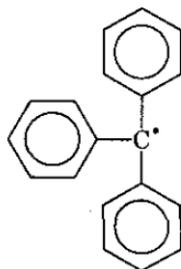
Молекулой называется наименьшая электронейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию.

Молекула представляет собой *устойчивую систему*¹. Это означает, что для разделения ее на атомы необходимо затратить энергию.

Ион — это заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов. Вещество может быть образовано только одновременно и катионами, и анионами; это связано с необходимостью компенсировать отталкивание одноименно заряженных ионов. Поэтому в веществе заряд катионов всегда скомпенсирован эквивалентным количеством анионов.

Свободным радикалом называют частицу, обладающую ненасыщенной (свободной) валентностью. Это означает, что в состав свободного радикала входит атом, который образует меньшее число связей, чем это соответствует его валентности. Иначе говоря, **радикал** — это частица, имеющая один неспаренный электрон. Большинство свободных радикалов обладают очень высокой реакционной способностью и не существуют в виде стабильного вещества.

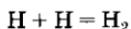
Свободные радикалы сложного строения могут быть довольно устойчивыми; это, например, **трифенилметан**:



1 *Химической системой* называют вещество или смесь веществ в определенном ограниченном объеме; отдельные вещества, образующие данную систему, называются ее *компонентами*.

Итак, образование химической связи между атомами приводит к образованию частиц — молекул, ионов или свободных радикалов. При этом *уменьшается полная энергия системы* (сумма потенциальной и кинетической энергии), т.е. объединение атомов в частицу должно быть *энергетически выгодным*.

Рассмотрим **природу химической связи** на примере образования простейшей молекулы — молекулы водорода H_2 из двух атомов водорода:



Предположим, два атома водорода находятся на расстоянии r друг от друга. Что происходит при их сближении? Зависимость потенциальной энергии системы (E) от расстояния между атомами представлена на рис. 7.

До тех пор, пока атомы находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, энергия их взаимодействия приближается к нулю (взаимодействия нет).

При сближении атомов на расстояние, соизмеримое с размером электронных оболочек, начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронной оболочкой другого и конкурирующие с ними силы отталкивания между электронами и между ядрами (отталкивание одноименных зарядов).

Сначала (и это подтверждается расчетами) силы притяжения преобладают над силами отталкивания. Атомы сближаются, при этом потенциальная энергия системы уменьшается вплоть до образования стабильной молекулы при $r = r_0$ (сила притяжения равна силам отталкивания, энергия системы минимальна $E = E_0$). При дальнейшем сближении атомов энергия системы резко повышается за счет преобладания сил отталкивания, стремительно увеличивающихся на малых расстояниях.

Энергетическому минимуму системы соответствует наиболее устойчивое ее состояние — в данном случае из двух изолированных атомов водорода образуется молекула водорода. Энергетический выигрыш системы составляет 436 кДж/моль — столько энергии выделяется при образовании молекулы H_2 .

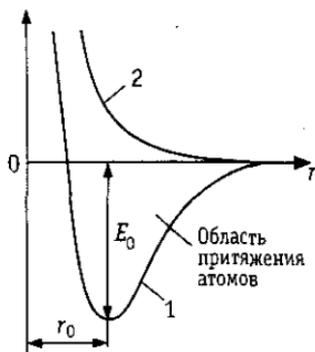


Рис. 7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов от межъядерного расстояния: (1) — образование молекулы водорода; (2) — химическая связь между атомами не образуется.

6.2. Ковалентная связь

Основная идея теории возникновения химической связи заключается в том, что два атома совместно владеют одной (или более) парой электронов.

Электроны, участвующие в образовании связи, называются **валентными**.

Химическая связь, осуществляемая путем образования электронных пар, в одинаковой степени принадлежащих обоим атомам, называется **ковалентной**¹. Различают два способа (механизма) образования ковалентной связи.

1. Если каждый атом представляет в совместное пользование (на образование общей электронной пары) по одному электрону, говорят об **обменном механизме** образования ковалентной связи.
2. Если для образования связи один из атомов представляет пару электронов (выступает в роли *донора* электронов), а другой предоставляет свободную орбиталь для их размещения (выступает в роли *акцептора*), то такой механизм образования ковалентной связи называют **донорно-акцепторным**.

Это, конечно, очень упрощенный подход. Чуть позже мы подробно рассмотрим оба этих механизма. Сейчас подчеркнем только, что это всего лишь разные пути образования одной и той же электронной конфигурации.

6.2.1. Обменный механизм образования химической связи

Вернемся к процессу образования молекулы водорода H_2 из двух изолированных атомов водорода (рис. 7). При сближении атомов, начиная с некоторого расстояния сила притяжения между ними преобладает над силами отталкивания; это приводит к дальнейшему сближению атомов и перекрыванию их электронных оболочек. Схематически этот процесс представлен на рис. 8.

В результате частичного перекрывания электронных облаков образуется связующее двухэлектронное облако. Это означает, что каждый из электронов, двигавшийся раньше в поле притяжения одного заряженного ядра, начинает двигаться в поле притяжения двух ядер. Возникает *молекулярная орбиталь* (рис. 8), которая в равной степени принадлежит обоим атомам, каждый из которых

1 От лат. *valentia* — сила, приставка «ко» означает совместное действие.

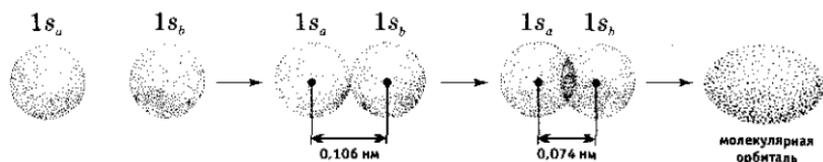


Рис. 8. Перекрывание электронных оболочек при образовании молекулы водорода H_2 .

в какой-то момент становится обладателем завершенной электронной орбитали. Эта орбиталь заселена двумя *спаренными* (с противоположными спинами) электронами — образуется *электронная пара*¹.

Электронная плотность такой орбитали максимальна в пространстве между ядрами и симметрична относительно линии связи Н—Н. Отрицательный заряд, приходящийся на эту область пространства (между ядрами атомов Н), увеличивается, что способствует притяжению к нему положительно заряженных ядер и, как следствие, дополнительному сближению их между собой — возникает ковалентная связь.

Длина этой связи (межъядерное расстояние) в случае молекулы H_2 составляет 0,074 нм.

Важнейшей характеристикой связи, помимо ее длины, является *энергия связи* — мера ее прочности. *Энергией связи* называют энергию, необходимую для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества (кДж/моль). Для энергии связи молекул H_2 эта величина составляет 436 кДж/моль.

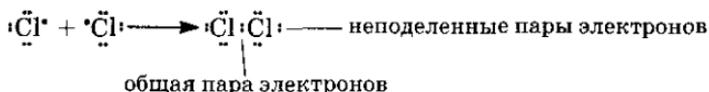
Существует несколько способов изображения химических связей; чаще всего используются два:

1. Электроны в атомах и молекулах обозначают точками (метод Льюиса); тогда образование молекулы водорода можно обозначить схемой:



Общую пару электронов на схеме располагают между символами атомов; для образования молекулы хлора Cl_2 схема выглядит так²:

- 1 Отметим, что, если спины электронов двух атомов водорода имеют параллельную ориентацию, между атомами возникает отталкивание и химическая связь образоваться не может.
- 2 Пары электронов, не разделенные с другими атомами, называют неподеленными электронными парами.



Эта схема очень наглядна; хорошо видно, что образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов. Каждый атом в молекуле приобретает 8 электронов на свою внешнюю оболочку — возникает «завершенный октет».

2. Общую электронную пару изображают чертой; запись которая получается при этом, называют **структурной формулой**:



Кратные связи. Если в образовании связи участвуют по два электрона каждого атома (как, например, в молекуле диоксида углерода CO_2), говорят об образовании *двойной* связи; если каждый атом делится тремя своими электронами (например, в молекуле азота N_2), связь называют *тройной*. Обозначают такие кратные связи двумя или тремя чертами:



С увеличением кратности длина уменьшается, а энергия связи возрастает.

Итак, мы рассмотрели образование связи между двумя одинаковыми атомами. Чтобы понять механизм образования связи между разными атомами, необходимо более подробно остановиться на понятии электроотрицательности (мы упоминали о нем в Главе 5.4).

6.2.2. Энергия ионизации. Электроотрицательность

Мы уже упоминали о том, что электроны полностью завершенных энергетических уровней связаны с ядром наиболее прочно, а заполненные электронные оболочки наиболее устойчивы. Этим объясняется химическая инертность благородных газов: образно говоря, «им ничего не надо». Их молекулы состоят из одного атома, а взаимодействия между атомами настолько слабы, что в обычных условиях это газы, отсюда и название — благородные.

Таблица 4. Энергии ионизации некоторых атомов

Атом	I , эВ				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,297	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,53	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	47,27	71,65	98,88	138,60

* Энергия уровня, заполненного электронами только частично, выше энергии завершенного уровня, поэтому в образовании химической связи участвуют только электроны незаполненных внешних уровней. Для того, чтобы приобрести устойчивую конфигурацию благородного газа, атом стремится либо отдать «лишние» валентные электроны, либо приобрести недостающие для завершения внешнего уровня электронной оболочки. Выбор одного из этих двух путей зависит от того, какой из них энергетически выгоднее — какова первая, вторая (и т.д. — по числу отдаваемых электронов) энергия ионизации атома (I_1 , эВ). Энергии ионизации атомов некоторых элементов представлены в Таблице 4. (I_1, I_2, \dots соответствуют отрыву первого, второго и т.д. электронов).

Из Таблицы 4 хорошо видно: $I_1 < I_2 < I_3 \dots$, так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает оставшиеся электроны. Например, для отрыва первого электрона лития ($2s^1$) нужно затратить энергию в 5,39 эВ, в то время как на отрыв второго электрона (с $1s$ -уровня) нужно затратить почти в 15 раз больше энергии (75,619 эВ).

Если для завершения валентного уровня атому не хватает большого числа электронов, то он проявляет тенденцию отдавать электроны при образовании химической связи (энергетические затраты при этом относительно невелики — см. Таблицу 4.). Типичные представители — атомы элементов главных подгрупп I и II группы периодической таблицы.

Однако для других атомов, внешняя оболочка которых близка к завершению — не хватает одного или нескольких атомов — энергетически более выгодно добавить недостающее число электронов. (Типичные представители — галогены — главная подгруппа VII группы.)

Для характеристики этого процесса (присоединения электрона) вводят понятие «сродства к электрону». Энергией сродства называют энергию, которая выделяется при присоединении электрона к атому. Выделение энергии в этом случае объясняют энергетическим выигрышем системы за счет приближения электронной оболочки атома к завершению. Очевидно, что чем выше энергия ионизации, тем ниже энергия сродства.

При образовании химической связи такие атомы (для завершения внешнего энергетического уровня которых не хватает небольшого количества электронов) проявляют тенденцию оттягивать электронную плотность на себя.

Чтобы оценить способность атома оттягивать на себя электронную плотность другого атома, Л. Полинг (США) ввел в 1932 г. понятие электроотрицательности.

Электроотрицательностью называют способность атома при образовании химической связи оттягивать валентные электроны от атомов других элементов.

Электроотрицательность — это величина относительная. На качественном уровне принято считать, что чем легче атому притянуть к себе электроны, связывающие его с другими элементами, тем выше его электроотрицательность. По электроотрицательности элементы располагаются в ряд:



Для количественной оценки электроотрицательности (это безразмерная величина) чаще всего используют шкалу, предложенную Полингом. В ней электроотрицательность фтора (самого электроотрицательного из элементов, т.к. для завершения валентного уровня ему не хватает одного электрона при самом маленьком у галогенов расстоянии валентного уровня от ядра) принята за 4,0; электроотрицательность водорода и типич-

Таблица 5. Значение электроотрицательности элементов по Полингу.

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

ных неметаллов около 2, а типичных металлов — около 1 (см. Таблицу 5).

Электроотрицательность элемента напрямую связана со строением его атома (размерами атома и числом электронов на внешней оболочке), т.е. чем прочнее связь валентных электронов с ядром, тем выше электроотрицательность атома.

Отсюда вытекает связь электроотрицательности элемента с его положением в периодической таблице (см. Главу 4.).

Сказанное выше не относится к инертным газам. Их атомы имеют заполненный внешний уровень электронной оболочки, поэтому они не проявляют способности оттягивать на себя электроны.

6.2.3. Полярность ковалентной связи

Вернемся к рассмотрению химической связи между разными атомами, обладающими, соответственно, разной способностью оттягивать на себя электронную плотность в стремлении приблизить свой валентный уровень к завершённому.

Если электроотрицательности атомов резко различаются (например, у щелочных металлов и галогенов), то говорят об **ионной связи** (см. Главу 6.5.).

Если электроотрицательности атомов в химическом соединении отличаются, но не сильно, говорят о том, что связь **полярна**.

Иными словами, ковалентная связь, образованная одинаковыми атомами, называется **неполярной**, а разными атомами — **полярной** (происходит *поляризация* связи — сдвиг электронной плотности).

Следовательно, полярную связь можно считать промежуточной между неполярной и ионной.

В случае *неполярной связи* двухэлектронное связующее облако равномерно (симметрично) распределяется между атомами. В

случае ионной связи электронное связующее облако почти полностью принадлежит одному из атомов. Граница между полярной и ионной связью весьма размыта.

Качественно степень ионности (полярности) связи оценивают по разности электроотрицательностей связанных атомов.

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

Принято считать, что 50% ионности связи достигается при разности электроотрицательностей, равной 1,7. Если эта разность больше, чем 1,7, связь считают ионной, если значение разности меньше 1,7, связь относят к полярной ковалентной.

Рассмотрим типичный пример полярной связи — между водородом (ЭО по Полингу 2,1) и хлором (ЭО по Полингу 3,0) в молекуле хлорида водорода HCl.

В молекуле HCl связующее электронное облако (одна общая пара электронов) оттянуто в сторону атома хлора, благодаря чему на атоме водорода возникает эффективный положительный заряд, а на атоме хлора — отрицательный:



здесь $\delta+$ и $\delta-$ означает эффективный заряд (по абсолютному значению δ меньше 1; для HCl $|\delta| = 0,17$ в единицах заряда электрона).

Для *количественной* оценки связи используют величину **дипольного момента** (μ), который является произведением длины диполя l на расстояние между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ на абсолютную величину заряда (выражается в Кл·м или в дебаях (П. Дебай — голландский физик), $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$):

$$\mu = l \cdot q.$$

Дипольный момент — величина векторная, он направлен по оси диполя от положительного заряда к отрицательному. Для молекулы HCl, например, межъядерное расстояние H—Cl равно $1,27 \text{ \AA}$, величина $\mu = 1,08 \text{ Д}$, он направлен от атома H к Cl.

Различают дипольные моменты связи и молекулы. неполярная молекула может быть образована с помощью полярных связей. Если молекула линейна (как в случае диоксида углерода), ее дипольный момент равен 0 (см. рис. 9), т.к. дипольные моменты связей C=O компенсируются (и они не равны 0).

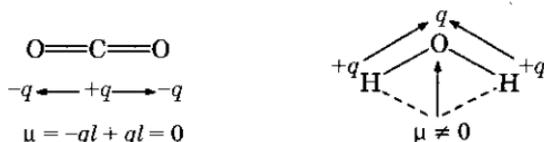


Рис. 9. Дипольные моменты молекул CO_2 и H_2O .

Таблица 6. Дипольные моменты некоторых молекул (μ), Кл · м.

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

Результирующий дипольный момент молекулы воды составляет $6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл · м; он получен по правилу сложения векторов.

Итак, различают полярные и неполярные ковалентные связи. Реакционная способность полярной связи обычно выше, чем неполярной.

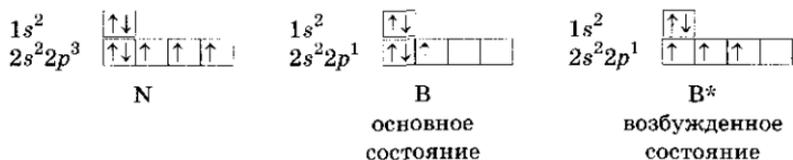
6.3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Если валентная оболочка атома заполнена электронами более чем наполовину, то часть электронных орбиталей занята парами электронов с антипараллельными спинами (по принципу Паули). Эти электронные пары не принимают участия в образовании тех химических связей, которые возникают при взаимодействии неспаренных электронов; их называют *неподеленными электронными парами*.

Если валентная оболочка атома заполнена менее чем наполовину, то даже при максимально возможном количестве неспаренных электронов часть электронных орбиталей этого энергетического уровня остается свободной¹.

1 Свободной называют орбиталь валентного уровня, на которой могут появиться электроны при возбуждении атома или при образовании химической связи его другим атомом.

Например, на внешнем энергетическом уровне атома азота $2s^2 2p^3$ есть одна неподеленная пара $2s$ -электронов, а у атома бора $2s^2 2p^1$ остается свободной одна p -орбиталь:

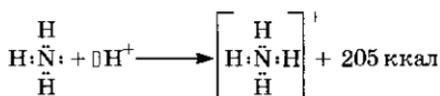


Химическая связь между двумя атомами, осуществляемая неподеленной парой электронов одного атома (донора) и свободной орбиталью другого атома (акцептора), называется **донорно-акцепторной связью**.

Образование донорно-акцепторной связи отвечает энергетически выгодному переходу пары электронов донора на уровень, общий для донора и акцептора. Это приводит к появлению эффективных зарядов (положительного у донора и отрицательного у акцептора) и соответственно к значительной поляризации образующейся химической связи. Поэтому иногда такую связь называют *семиполярной* (т.е. наполовину полярной).

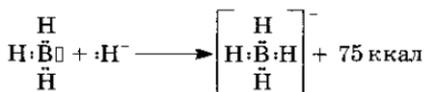
Типичными соединениями с донорно-акцепторной связью являются ионы аммония NH_4^+ и боргидрида BH_4^- .

Ион аммония получают по реакции:



здесь акцептором неподеленной пары электронов азота является протон H^+ .

Ион боргидрида получают в результате акцептирования неподеленной пары иона H^- свободной орбиталью атома бора:



Следует еще раз подчеркнуть, что в образующихся молекулярных ионах NH_4^+ и BH_4^- все связи центрального атома совершенно равноценны и неразличимы *независимо* от их первоначального происхождения. Это означает, что заряд полностью делокализован между атомами.

Возможность делокализации заряда объясняется волновыми свойствами электрона. Осуществление делокализации оказывается возможным из-за распределения электронной плотности между большим числом центров. Результатом является появление совершенно равноценных π -связей (вследствие sp^3 -гибридизации, см. ниже).

6.4. Пространственное строение молекул. Модель гибридизации орбиталей

Геометрическое строение молекул можно объяснить исходя из представлений о пространственном расположении валентных орбиталей образующих молекулу атомов.

Рассмотрим образование ковалентных связей с участием валентных электронов, расположенных на s - и p -орбиталях (напомним, что перекрываться могут только электронные облака с антипараллельными спинами).

Если электронная плотность образуется при перекрывании s - s электронных облаков, то связывающее электронное облако обладает цилиндрической симметрией относительно линии, соединяющей центры атомов. Такая связь называется σ -связью (см. рис. 10).

При перекрывании p - p орбиталей могут реализоваться два типа связей.

Поскольку различные p -орбитали по-разному ориентированы в пространстве, введем систему координат для молекулы типа A_2 (рис. 11).

Перекрывание двух p_z -орбиталей также дает симметричную относительно линии связи атомов σ -связь (рис. 12).

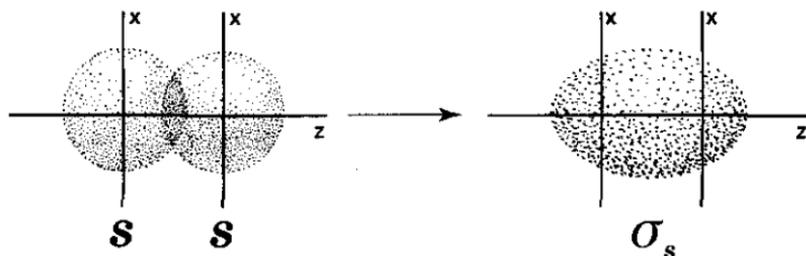
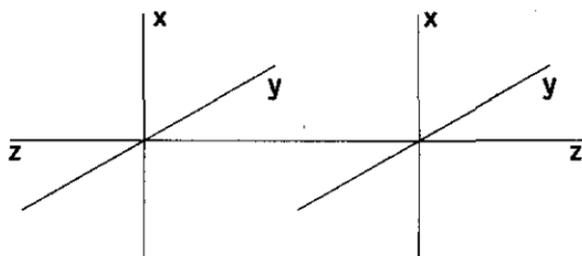
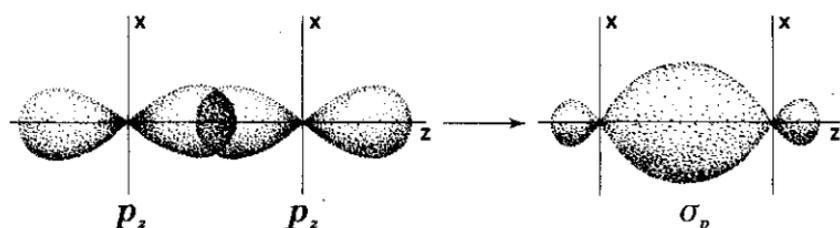
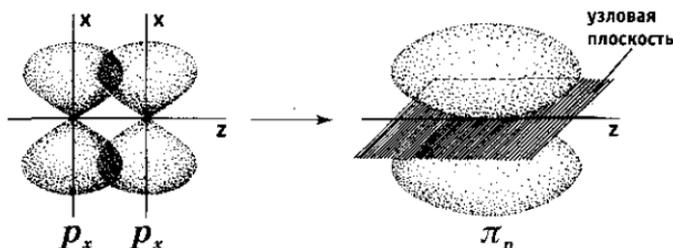


Рис. 10. Схема образования σ -связи при перекрывании s - s электронных облаков.

Рис. 11. Система координат для молекулы типа A_2 .Рис. 12. Перекрывание $p_z p_z$ электронных облаков.Рис. 13. Перекрывание $p_x p_x$ электронных облаков.

При перекрывании двух p_x -электронных облаков возникает молекулярная орбиталь, имеющая узловую плоскость, совпадающую с плоскостью p_z (см. рис. 13):

Аналогично происходит перекрывание p_y -облаков.

Такого типа связи, образованные при перекрывании электронных облаков вне линии, соединяющей атомы, называются π -связями. σ -связи являются более прочными, чем π -связи.

В одной молекуле могут реализовываться одновременно оба типа связи. Например, в молекуле азота N_2 имеются одна σ -связь и две π -связи (как результат перекрывания трех пар p -облаков).

Очевидно, что двухатомные молекулы всегда линейны.

Рассмотрим более сложный случай, когда связь в молекуле образована перекрыванием s - и p -орбиталей одного атома, на примерах образования связей в молекулах метана CH_4 , воды H_2O и аммиака NH_3 .

Электронная конфигурация атома углерода С отражается схемой: ${}_6\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$. В возбужденном состоянии атом углерода обладает четырьмя неспаренными электронами:



Можно было бы ожидать, что возбужденный атом углерода образовывал бы связи двух типов — одну за счет s -орбитали и три за счет p -орбиталей. Однако в молекуле метана электронная плотность равномерно распределена по четырем равноценным орбиталям.

Для объяснения этого явления Л.Полингом (США) была предложена модель **гибридизации атомных орбиталей**.

Поскольку $2s$ - и $2p$ -уровни электронной оболочки атома энергетически близки, то при образовании химической связи первоначальная форма и энергия электронных орбиталей атома углерода изменяются. Образуются новые, «смешанные» орбитали, которые имеют одинаковую форму и энергию. Такой процесс называется **гибридизацией орбиталей**, а сами образовавшиеся орбитали называют **гибридными**. Гибридные орбитали асимметричны относительно ядра атома (рис. 14).

В молекуле метана все четыре гибридные орбитали (т.к. они образованы из одной s - и трех p -орбиталей, то их называют sp^3 -орбиталями) направлены к углам тетраэдра. В центре тетраэдра расположен атом углерода; sp^3 -связи расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу.

Обратимся к молекулам H_2O и NH_3 . В молекуле H_2O происходит гибридизация одной s - и трех p -орбиталей атома кислорода (${}_8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$): две sp^3 -гибридные орбитали заняты связывающими

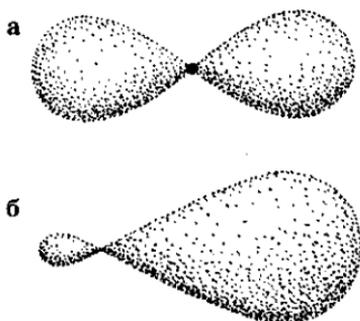


Рис. 14. Сравнение формы атомных орбиталей: а — p -орбиталь, б — sp^3 -орбиталь.

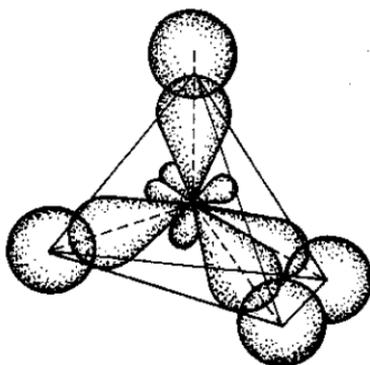


Рис. 15. Расположение sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле метана.

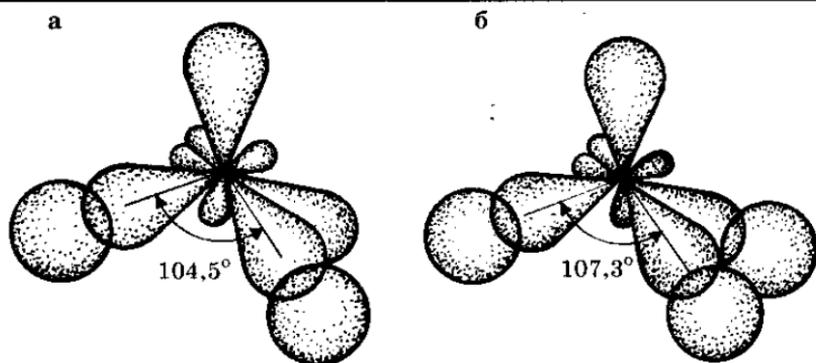


Рис. 16. sp^3 -гибридные орбитали в молекуле H_2O (а) и NH_3 (б).

парами, а две другие — неподеленными электронными парами. В результате образуется угловая молекула, угол между связями в которой составляет $104,5^\circ$ (см. рис. 16а).

Аналогично строится молекула аммиака (рис. 16б), в которой из четырех sp^3 -гибридных орбиталей одна занята неподеленной парой электронов, а три — связывающими парами электронов.

Образующаяся молекула аммиака имеет форму правильной пирамиды; **валентный угол** (угол между связями, т.е. между направлениями, вдоль которых наиболее вероятно образование ковалентной связи) составляет $107,3^\circ$.

6.5. Ионная связь

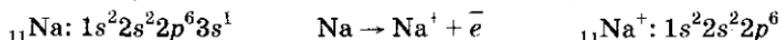
Ионная связь образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых резко отличаются.

Мы уже говорили (см. Главу 6.2.3.), о том, что в зависимости от электроотрицательностей атомов различают три типа химической связи атомов в соединениях:

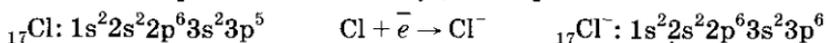
- между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ковалентная неполярная, металлическая);
- между атомами, электроотрицательности которых не очень сильно различаются (разница электроотрицательностей менее 1,7 по шкале Полинга);
- между атомами, электроотрицательности которых резко отличаются (более 1,7 по шкале Полинга) — такую связь называют ионной.

Рассмотрим образование ионной связи на примере атомов натрия и хлора (разница электроотрицательностей 2,3 по шкале Полинга).

Чтобы приобрести устойчивую электронную конфигурацию неона, атому Na достаточно отдать один электрон внешнего слоя:



Атому хлора для приобретения устойчивой конфигурации аргона не хватает одного электрона (${}_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). Если Cl присоединит один электрон (например, атома натрия), валентный слой его электронной оболочки будет завершен:



В результате образуются заряженные частицы; их называют *ионами*¹.

Ионом называют заряженную частицу, которая образуется при присоединении электронов к атому или группе атомов (**анион**) или при отдаче электронов атомом или группой атомов (**катион**).

Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами приводит к образованию химической связи, которую называют **ионной**.

Соединения, образованные путем притяжения ионов, называют **ионными**.

В общем случае способность элемента образовывать соединения с тем или иным типом связи зависит от величины энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности его атомов.

Чем больше разница электроотрицательности двух атомов, чем ниже энергия ионизации одного и чем выше сродство к электрону другого атома, тем более вероятно образование между ними ионной связи.

Наиболее типичными соединениями с ионной связью являются галогениды щелочных и щелочноземельных металлов.

При образовании ионной связи общая электронная пара почти полностью смещена к одному из атомов. Однако *полного разделения зарядов* не происходит даже в случае бинарных соединений типа NaCl. Дело в том, что из-за волновых свойств электрона вероятность его нахождения вблизи ядра одного из атомов (для молекулы типа A^+B^- — у ядра атома A) может быть очень мала, но она всегда больше нуля. Поэтому в бинарном соединении составляющие его ионы отличаются от ионов A^+ и B^- в свободном состоянии. Например, в молекуле NaCl эффективные заряды меньше единицы ($\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$).

Следует учитывать, что ионные связи являются результатом действия не только сил притяжения между одноименно заряженными ионами. По мере уменьшения межатомных расстояний все

1 По гречески — странствующий.

большую роль начинают играть силы отталкивания между электронными оболочками атомов. В соединении силы притяжения и отталкивания находятся в равновесии между собой.

Характерной особенностью ионной связи является ее *ненаправленность* и *ненасыщаемость*.

Действительно, поскольку силовые поля ионов равномерно распределены в пространстве, каждый катион связан с каждым анионом электростатическим притяжением, независимо от направления в пространстве (говорят о *ненаправленности* связи).

При взаимодействии двух разноименно заряженных ионов их силовые поля не компенсируются полностью, оставляя возможность для соединения с другими ионами (говорят о *ненасыщаемости* ионной связи).

В результате молекулы с ионным типом связи проявляют склонность к ассоциации и в обычных условиях соединения с ионной связью существуют в виде твердых кристаллических веществ. При этом каждый ион окружен максимально возможным (в соответствии с электронными конфигурациями и ионными радиусами) числом противоположно заряженных ионов, а весь кристалл представляет собой единую упорядоченную структуру (макромолекулу, состоящую из огромного числа ионов). В этом случае говорят о ионной кристаллической решетке (см. также Главу 6.8.). Кристаллическая решетка NaCl представлена на рис. 17.

Из сказанного следует, что в обычных условиях понятие «молекулы NaCl» чисто условное: в ионных соединениях структурная формула говорит только о стехиометрическом соотношении атомов разного типа в данном соединении. Отдельно существующие молекулы соединений типа NaCl можно получить только в газообразном состоянии вещества, при очень высоких температурах и низких давлениях (температура кипения NaCl +1450°C).

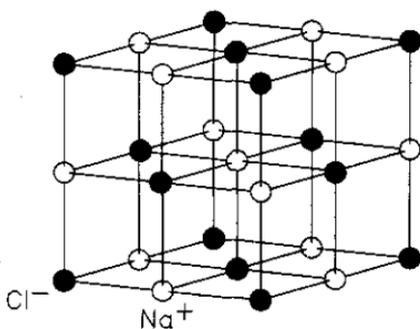


Рис. 17. Кристаллическая решетка NaCl; каждый ион Na^+ окружен 6-ю ионами Cl^- и наоборот.

Таим образом, ионная связь не отличается принципиально от ковалентной, а является ее предельным случаем. Прочность ионной связи весьма велика: энергия ионной связи составляет обычно величины порядка 100–800 кДж/моль (как и для ковалентной связи).

6.6. Металлическая связь

Все простые вещества делятся по свойствам на металлы и неметаллы.

Характерными свойствами металлов, отличающими их от других веществ, являются металлический блеск, ковкость, пластичность, сравнительно высокие температуры плавления, высокие тепло- и электропроводность.

Общность свойств металлов объясняется сходством строения их атомов:

1. Как правило, атомы металлов имеют небольшое число электронов на внешнем уровне электронной оболочки. Из всех элементов, проявляющих металлические свойства, атомы 74 элементов имеют на внешнем уровне один или два электрона; по три электрона на внешнем уровне у атомов 4 элементов и ни одного у палладия.
2. Практически для всех атомов металлов характерна слабая связь валентных электронов с ядром, что подтверждается низкими значениями энергии ионизации и электроотрицательности.

Эти особенности строения приводят к появлению еще одного типа химической связи — металлической.

Дело в том, что на внешнем электронном уровне атомов металлов сравнительно мало электронов при довольно большом числе свободных орбиталей валентного уровня. Например, на один электрон валентного слоя лития приходится три совершенно свободных p -орбитали ($Li: 1s^2 2s^1$); на единственный валентный электрон атома натрия приходится восемь свободных энергетически близких орбиталей (три $3p$ - и пять $3d$ -орбиталей, не считая наполовину заселенной $3s$ -орбитали).

Из-за небольшой энергии ионизации валентные электроны слабо удерживаются ядром (см. Таблицу 4), поэтому они (валентные электроны) свободно перемещаются в пределах всех свободных орбиталей. В результате при образовании кристаллической решетки (все металлы, за исключением ртути, в обычных условиях являются кристаллическими веществами) валентные орбитали соседних атомов перекрываются и электроны свободно перемещаются с одной орбитали на другую в пределах всей кристаллической решетки, осуществляя тем самым связь между всеми атомами кристалла. Такой тип химической связи называется **металлической связью**.

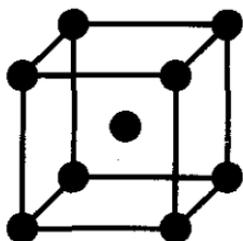


Рис. 18. Кристаллическая ячейка натрия; в узлах решетки — положительные ионы Na^+ .

Сама кристаллическая решетка металла представляет собой локализованные положительные ионы, окруженные свободно перемещающимися по всему в целом электронейтральному куску металла обобществленными электронами (так называемым «электронным газом») — см. рис. 18.

Следует отметить, что металлическая связь характерна для металлов только в жидком и твердом состояниях. В газообразном состоянии металлы существуют в виде пара из отдельных молекул (одно- и двухатомных) (связь в молекулах — ковалентная).

Особенностями металлической связи объясняются многие свойства металлов.

Легкость, с которой валентные электроны перемещаются по кристаллу в любых направлениях, приводит к высокой электро- и теплопроводности. Этим же объясняется пластичность металлов, т.е. возможность смещения ионов и атомов без нарушения связи.

Итак, в основе металлической связи, как и ковалентной, лежит обобществление валентных электронов атомов.

Отличает металлическую связь от ковалентной отсутствие направленности связи и меньшая прочность — энергия металлической связи в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи.

6.7. Водородная связь

Рассмотрим соединения водорода с электроотрицательными атомами, такими, как фтор, хлор, кислород или азот.

В молекулах этих соединений общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома, в результате чего возникают *пространственно разделенные эффективные заряды*, например, в молекуле фторида водорода $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$ (молекула обладает дипольным моментом).

У атома водорода, в отличие от всех других атомов, нет внутренних (не принимающих участия в образовании связи) оболочек, что приводило бы к отталкиванию его от электронных оболочек других атомов. Положительный заряд водорода сконцентрирован в самом маленьком (из всех атомов) объеме. В результате возникает притяжение между положительным зарядом одной молеку-

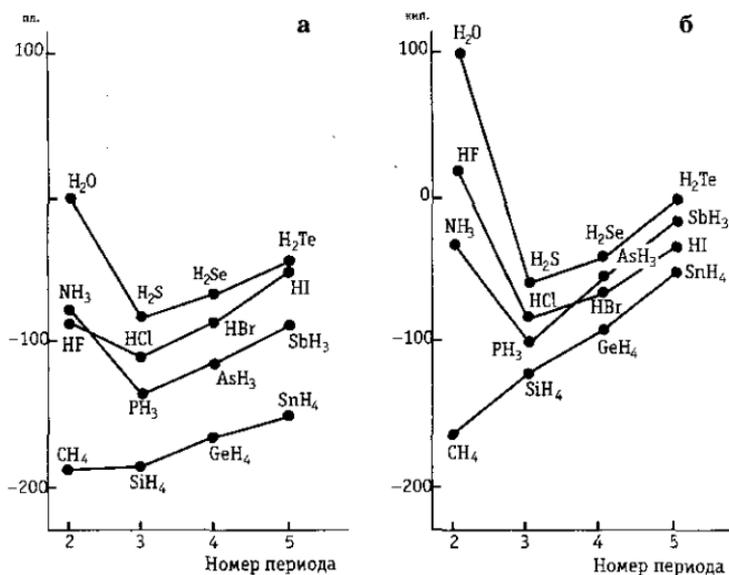
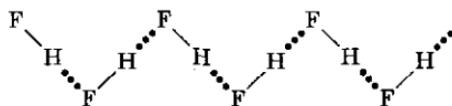


Рис. 19. Зависимость температур плавления (а) и кипения (б) от положения гидридообразующего атома в периодической таблице элементов.

лы и электроотрицательным атомом (его свободной электронной парой) другой молекулы — так называемая водородная связь. Например, в жидком фториде водорода несколько молекул удерживаются вместе водородными связями:

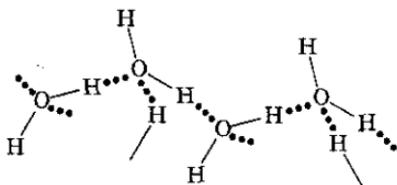


В образование водородной связи вносят вклад как электростатическое, так и донорно-акцепторное взаимодействие.

Водородная связь слабее обычной ковалентной в 10–20 раз; ее энергия составляет обычно 20–40 кДж/моль. На схеме водородную связь принято обозначать точками.

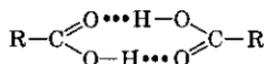
Наличием водородной связи объясняются anomalно высокие температуры плавления и кипения гидридов кислорода, фтора и азота по сравнению с гидридами других элементов тех же главных подгрупп V, VI и VII групп периодической таблицы (см. рис. 19).

Более высокие температуры плавления и кипения воды, чем гидрида фтора (самого электроотрицательного из элементов) объясняются тем, что каждая молекула воды может образовывать две водородные связи.



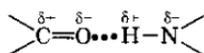
Вообще, если в молекуле есть $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ или $-\text{NH}_2$ группы, то такие молекулы склонны к образованию ассоциатов из-за образования водородных связей.

Например, способность к образованию водородных связей приводит к возникновению димеров карбоновых кислот (в жидком состоянии), а димеры и тримеры воды сохраняются даже в газообразном состоянии (в парах воды):



Существуют не только внутримолекулярные, но и межмолекулярные связи.

Например, вторичные структуры белков, а также двойная спираль в структуре нуклеиновых кислот обеспечиваются в том числе водородными связями между группами составляющих их пептидов:



6.8. Кристаллические решетки. Зависимость свойств от типа кристаллической решетки

Большинство веществ в твердом состоянии обладают упорядоченной пространственной структурой и имеют форму кристаллов. Это означает, что структурные единицы вещества (молекулы, атомы или ионы) совершают относительно небольшие по амплитуде колебательные движения около определенных точек. Эти точки расположены в пространстве строго закономерно и соответствуют узлам пространственной (кристаллической) решетки того или иного типа; сама кристаллическая решетка получается при соединении узлов решетки воображаемыми линиями (рис. 20).

Изучением кристаллических структур занимается раздел химии, называемый кристаллохимией; здесь мы затронем только некоторые необходимые нам понятия.

Элементарная ячейка кристаллической решетки — это наименьшая часть кристалла, которая содержит все характеристики его структуры.

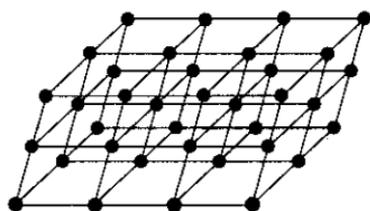


Рис. 20. Пример кристаллической решетки.

Общее число частиц, находящихся в ближайшем окружении данной частицы в кристаллической решетке, называют ее (частицы) **координационным числом**.

Всего существует 14 вариантов кристаллических решеток.

Элементарная ячейка простейшей (кубической) кристаллической решетки содержит 8 узлов, расположенных в вершинах куба. В более сложных кристаллических решетках (октаэдр, призма и др.) узлы решетки могут располагаться не только в вершинах элементарной ячейки, но и на ее гранях или внутри нее.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа пространственных структур и соответственно кристаллических решеток: атомные, молекулярные, ионные и металлические (рис. 21). Кристаллы каждого этого типа могут иметь любой из 14 вариантов кристаллической решетки.

Если вещество не образует молекул и не является ионным, может образоваться *атомная кристаллическая решетка*. В узлах такой решетки расположены отдельные атомы, соединенные между собой совершенно равноценными ковалентными связями. Вследствие этого весь кристалл следует рассматривать как гигантскую единую частицу (макромолекулу); атомные структуры поэтому называют также макромолекулярными.

Благодаря высокой прочности и равноценности ковалентных связей, объединяющих между собой все атомы кристалла, веще-



Рис. 21. Основные структуры твердого вещества (схема).

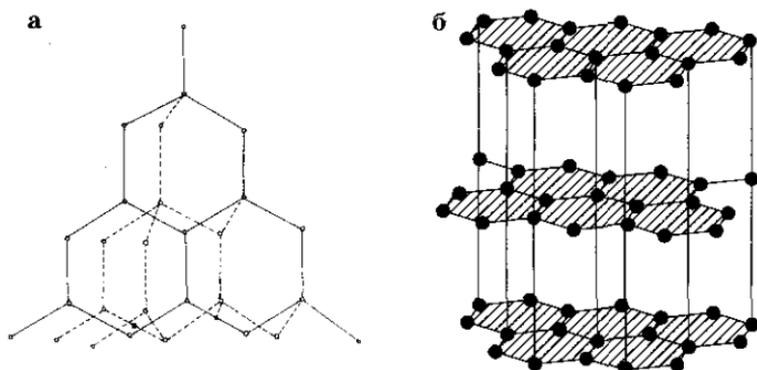


Рис. 22. Кристаллическая структура алмаза (а) и графита (б).

ства с атомной структурой характеризуются обычно высокими температурами плавления, большой прочностью и твердостью; они практически нерастворимы в воде и других жидкостях.

Некоторые атомы могут образовывать различные типы кристаллических решеток. Это приводит к появлению *аллотропных модификаций* простого вещества, отличающихся различным строением и, следовательно, свойствами (см. Главу 1.2.).

Атомные решетки характерны для таких веществ, как углерод, бор, сера, фосфор, кремний, германий (т.е. в целом для неметаллов).

Известны *каркасные* (трехмерные) и *слоистые* атомные кристаллические решетки.

Одним из самых ярких (во всех отношениях) представителей каркасной пространственной структуры является алмаз (аллотропная модификация углерода), в которой каждый атом углерода связан с четырьмя другими прочными ковалентными связями (рис. 22а).

Другая аллотропная форма углерода — графит¹ — имеет слоистую структуру (рис. 22б). В пределах одного слоя каждый атом углерода соединен с двумя другими sp^2 -гибридными орбиталями. Негибридизированные p -орбитали образуют делокализованное электронное облако (в этом причина электропроводности и блеска графита). Под действием небольшой деформирующей силы слои могут скользить один по другому, поэтому графит может быть смазочным материалом и пишущим предметом.

Если вещество образует молекулы (полярные или неполярные), то его кристаллы имеют *молекулярную кристаллическую*

1 От лат. — пишущий.

решетку, молекулы которой связаны друг с другом только сравнительно слабыми межмолекулярными силами.

Простые вещества с молекулярной решеткой часто в обычных условиях являются газами или жидкостями; для них характерны низкие температуры плавления и кипения, малая твердость, плохая растворимость в воде; обычно они летучи.

Типичными представителями веществ с молекулярной структурой являются водород H_2 , азот N_2 , галогены Hal_2 , белый фосфор P_2 , вода H_2O , твердый CO_2 (сухой лед).

Если в молекуле вещества присутствуют ионные связи, то в твердом состоянии это вещество имеет *ионную кристаллическую решетку*, структурной единицей которой являются атомные или молекулярные ионы, прочно связанные между собой.

Для веществ, имеющих ионные кристаллические решетки, характерны довольно высокие температуры плавления и кипения; обычно они малолетучие и довольно прочные (по сравнению с веществами с молекулярной структурой).

Для металлов в их твердом и жидком состояниях характерна *металлическая кристаллическая решетка*. Она содержит одновременно нейтральные и ионизированные атомы, окруженные «электронным газом» (см. Главу 6.6.), причем переход от атома к иону в металле осуществляется непрерывно без затраты энергии.

Общие свойства металлов, обусловленные наличием в их структуре свободных электронов, были рассмотрены выше.

Здесь отметим, что разные металлы имеют индивидуальные особенности кристаллических решеток: концентрация свободных электронов, пространственное заполнение решетки нейтральными атомами и катионами у разных металлов весьма отличаются.

Это приводит, в частности, к большим различиям в твердости и температурах плавления отдельных металлов: если натрий — это мягкий металл, который легко режется и плавится при температуре около $100^\circ C$, то осмий гораздо прочнее железа, а плавится он при температуре около $2700^\circ C$.

Таким образом, зная, какой тип связи реализуется в данном соединении, можно с большей или меньшей точностью предсказать свойства этого соединения.

7

Валентность и степень окисления

7.1. Валентность

Понятие валентности атома было введено в 60-х годах прошлого века и стало одним из основных понятий химии как точной науки.

Наиболее общим и широко употребляемым стало следующее определение валентности.

Валентность — это способность атомов элементов к образованию определенного количества связей с другими элементами.

Следует подчеркнуть, что понятие валентности применимо только к соединениям с ковалентным типом связи.

В случае ионной связи более правильно говорить о заряде иона.

В настоящее время принято считать, что *валентность атома определяется количеством имеющихся у него неспаренных электронов, участвующих в образовании связей, — их называют валентными электронами.*

Для того, чтобы понять, какую валентность может проявлять элемент в тех или иных соединениях (здесь и далее будем говорить только о соединениях с ковалентным типом связи), рассмотрим еще раз электронные конфигурации внешних слоев электронных оболочек атомов элементов 1 и 2 периодов.

${}_1\text{H}$: $1s^1$. У *водорода* имеется один неспаренный электрон, следовательно, валентность водорода в соединениях всегда 1.

${}_2\text{He}$: $1s^2$. У *гелия* нет неспаренных электронов, внешний уровень завершен. Гелий не принимает участия в образовании химических связей.

${}_3\text{Li}$: $1s^2 2s^1$. У *лития* есть один валентный электрон, однако, как типичный металл, литий образует только ионные или металлические связи. Говорят не о валентности (это некорректно), а о заряде иона лития Li^+ ; он равен +1.

${}^4\text{Be}: 1s^2 2s^2$. Два валентных электрона *бериллий* отдает на образование ионной или металлической связи; образуется ион с зарядом +2. В общем случае количество валентных электронов у элементов главных подгрупп совпадает с номером групп. Поэтому металлы главных подгрупп в соединениях обычно имеют заряд иона, равный номеру группы.

${}^5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$. В основном состоянии на валентном уровне атома *бора* три электрона, и только один из них не спарен. Однако при образовании химической связи один из электронов $2s$ -подуровня может перейти на свободную p -орбиталь того же уровня. Такой переход возможен при условии, что затраты энергии по переходу электрона на соседний подуровень в пределах одного уровня невелики и компенсируются энергетическим выигрышем при приближении валентной оболочки атома к энергетически более выгодной завершенной конфигурации. Таким образом, в возбужденном состоянии атом бора имеет конфигурацию внешнего уровня $2s \uparrow \square 2p \uparrow \uparrow \square$, т.е. у него три неспаренных электрона, которые он и отдает на образование трех ковалентных связей, проявляя валентность III, которая более типична для бора, чем валентность I.

${}^6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$. В основном состоянии *углерод* имеет два неспаренных p -электрона; в возбужденном состоянии углерод имеет четыре неспаренных электрона (один на $2s$ - и три на $2p$ -орбиталях), которые могут принять участие в образовании четырех связей. При этом внешний уровень электронной оболочки атома углерода в соединении будет полностью завершен, а энергетический выигрыш с избытком компенсирует затраты энергии на возбуждение атома C. Поэтому углерод в соединениях проявляет валентность или II, или, в большинстве случаев, IV.

${}^7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$. У атома *азота* пять валентных электронов, из них три — неспаренных; вакантных орбиталей нет. Поэтому атом азота может образовывать три связи по обменному механизму и еще одну — по донорно-акцепторному (за счет неподеленной пары электронов, см. Главу 6.3). Таким образом, азот может иметь в соединениях валентность I, II, III или IV.

${}^8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$. У атома *кислорода* 6 электронов на внешнем уровне и ни одной свободной орбитали. В образовании ковалентной связи по обменному механизму могут участвовать только два неспаренных электрона; поэтому типичная валентность атома кислорода равна II.

${}^9\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5$. У атома *фтора* семь валентных электронов, из них неспаренный только один, а вакантных орбиталей нет. Поэто-

му фтор проявляет только валентность I. Интересно сравнить электронные конфигурации атомов F и Cl.

При одинаковом количестве электронов на внешнем уровне (ns^2np^5) у атома хлора, в отличие от атома фтора, появляется свободный энергетически близкий d -подуровень, на вакантных орбиталях которого атом Cl может разместить свои электроны. В результате у атома хлора может быть до семи неспаренных электронов, а валентность хлора в соединениях меняется от I до VII (конфигурация внешнего уровня атома хлора в возбужденном состоянии $3s^13p^33d^3$).

^{10}Ne : $1s^22s^22p^6$. Валентный уровень неона завершен, он химически инертен, как и все благородные газы. Однако в 1962 г. удалось получить соединения ксенона (электронного аналога неона $5s^25p^6$), у которого есть вакантные d -орбитали на внешнем уровне и, соответственно, есть возможность для распаривания электронов. Были получены соединения ксенона с фтором XeF_2 , XeF_4 и др.

У элементов *побочных подгрупп* не завершены внешний и предвнешний электронные уровни. Однако общее число валентных электронов у атомов элементов побочных групп совпадает с номером группы (см. Главу 5.).

Таким образом, справедливо правило:

Максимальная валентность атома химического элемента не может превышать полного числа орбиталей валентного уровня элемента (примеры — фтор, азот).

7.2. Степень окисления

Для характеристики состояния атома в соединении вводят понятие степени окисления.

Степень окисления — это условный заряд, который приписывают атому в предположении, что все его связи предельно поляризованы.

Понятие степени окисления совершенно условное, чисто формальное, но очень удобное.

Степень окисления показывает, какой заряд приобрел бы атом, если бы все его электроны *полностью* принадлежали более электроотрицательному атому (чего на самом деле не бывает никогда, даже в типичных ионных соединениях).

Степень окисления может быть положительной (у менее отрицательного атома), отрицательной (у более электроотрицательно-

го атома) или равной нулю (например, в простых веществах)¹. Многие атомы проявляют несколько степеней окисления.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона.

Рассмотрим возможные степени окисления некоторых элементов.

Степень окисления *водорода* может быть равна +1 в соединениях с более электроотрицательными атомами (все неметаллы), 0 (в молекуле H_2) или -1 (в соединениях со щелочными металлами типа NaH).

Степени окисления *s*- и *p*-металлов (металлов главных подгрупп) обычно положительные, высшая степень окисления совпадает с номером группы ($Ca^{+2}O^{2-}$, $Al_2^{+3}O_3^{-2}$).

Металлы побочных подгрупп (*d*- и *f*-элементы) проявляют разные степени окисления; максимально возможная степень окисления не превышает максимально возможного числа валентных электронов (для меди возможны степени окисления +1, +2, +3; для Fe — +2 и +3, для Ni, Ti, Co +2, +3, +4, для Cr от +2 до +6, для Mn от +2 до +7).

Наиболее характерные степени окисления *серы* ($_{16}S: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) равны -2 (в соединениях с менее электроотрицательными атомами, например в $H_2^{+1}S^{-2}$) и +4 и +6 (в соединениях с более электроотрицательными атомами валентные электроны серы располагаются на вакантных *3d*-орбиталях: $S^{+4}O_2^{-2}$, $S^{+6}O_3^{-2}$).

Азот проявляет степени окисления -3, 0, +1, +2, +3, +4 и +5 (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , HNO_2 и HNO_3).

В общем случае для элементов-неметаллов высшая положительная степень окисления (если она возможна) равна номеру группы.

Чтобы найти *низшую* степень окисления *неметалла*, следует вычесть из 8 номер группы элемента в периодической таблице.

Приведем пример того, как по формуле вещества можно определить степени окисления составляющих его атомов. Предположим, состав молекулы отражается формулой H_3PO_4 .

Степени окисления водорода и кислорода в большинстве случаев +1 и -2.

1 Чтобы отличить степень окисления от заряда иона, знак (+ или -) ставят перед степенью окисления и после заряда иона: степень окисления Mn^{+7} , заряд Ca^{2+} .

Суммируем условный заряд этих элементов:

$$3 \cdot 1 + 4 \cdot (-2) = -5.$$

Поскольку молекула в целом электронейтральна, условный заряд фосфора равен +5 — это его степень окисления в молекуле фосфорной кислоты: $\text{H}_3^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$.

Довольно часто степени окисления атомов одного элемента в молекуле разные. Типичный пример — нитрат аммония: NH_4NO_3 . В ионе аммония NH_4^+ степень окисления азота равна -3 ($+1 = 4 \cdot 1 + (-3)$). Валентность азота в ионе аммония равна IV (три ковалентные связи по обменному механизму плюс одна по донорно-акцепторному).

В молекуле азотной кислоты (и соответственно в ионе NO_3^-) степень окисления азота равна +5: $\text{H}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$ ($-2 \cdot 3 + 1 + 5 = 0$); валентность азота в азотной кислоте равна IV. В структурной формуле азотной кислоты часто донорно-акцепторную связь обозначают стрелкой:



На этом примере видно также, что степень окисления и валентность атома элемента в соединении могут не совпадать; это бывает довольно часто. Например, в молекуле N_2 степень окисления азота равна 0, а валентность III (три общие пары электронов). В простом веществе — алмазе — степень окисления углерода равна 0, а валентность — IV, т.к. каждый атом углерода связан с четырьмя другими ковалентными связями.

8

Агрегатные состояния вещества и переходы между ними. Свойства газов, жидкостей и твердых тел

8.1. Агрегатные состояния вещества и переходы между ними в зависимости от температуры и давления

В зависимости от расстояния между частицами, составляющими вещество, и от характера и энергии взаимодействия между ними вещество может находиться в одном из следующих агрегатных состояний: *твердом, жидком, газообразном или плазменном.*

Если температура достаточно низкая, то движение частиц вещества весьма ограничено и силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений — вещество находится в **твердом агрегатном состоянии**¹. Энергия связи между частицами вещества в твердом состоянии больше, чем энергия их тепловых колебаний.

При повышении температуры твердые вещества плавятся. Амплитуда тепловых колебаний частиц увеличивается, средняя кинетическая энергия частиц увеличивается; увеличиваются расстояния между некоторыми частицами, хотя энергия поступательного движения не настолько велика, чтобы частицы могли оторваться друг от друга. Такое агрегатное состояние вещества называют **жидким**.

Твердое и жидкое состояние часто объединяют общим термином — *конденсированное состояние*.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что средняя кинетическая энергия частиц вещества значительно превосходит их потенциальную энергию, поэтому силы притяжения между частицами не в состоянии удержать их вблизи друг друга. Расстояние между частицами в таком **газообразном состоянии** значительно больше их размеров, силы взаимодействия между частицами очень малы; газ занимает все отведенное ему пространство.

1 Исключение составляет He, который при атмосферном давлении остается жидким даже вблизи абсолютного нуля (0 К).

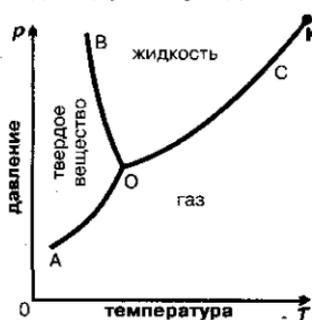
При сверхвысоких температурах от молекул газа начинают отрываться электроны; появляется большое количество положительно и отрицательно заряженных частиц. Происходит *термическая ионизация газа*, и газ переходит в состояние *плазмы*. Поскольку плазма — это смесь атомных ядер, электронов и положительно заряженных ионов, то фактически это уже другое вещество с отличающимися от исходного вещества свойствами.

8.1.1. Диаграммы состояния

Перевести вещество из одного агрегатного состояния в другое можно изменением не только температуры, но и давления.

Действительно, при высоком давлении и высокой температуре вещество находится в газообразном состоянии; уменьшение давления и (или) температуры переводит его в конденсированное (жидкое или твердое) состояние.

Зависимость фазового состояния от температуры и давления, индивидуальную для каждого вещества, часто изображают гра-



фически в виде так называемых **фазовых диаграмм**¹ состояния вещества.

По осям этой двумерной диаграммы (рис. 23) отложены значения температуры и давления. Сама диаграмма в простейшем случае состоит из трех областей, отвечающих трем агрегатным состояниям вещества, т.е. представляет собой три линии, сходящиеся в одной точке, которая называется *тройной точкой*.

Рис. 23. Пример диаграммы состояния.

В *тройной точке (O)* могут существовать все три фазы одновременно;

точка *K* на диаграмме указывает критическую температуру, выше которой при любом давлении вещество находится в газообразном состоянии.

Разделяющие линии отвечают тем условиям температуры и давления, при которых в устойчивом состоянии находятся две фазы:

Линия <i>AO</i>	равновесие	твердое вещество \rightleftharpoons газ
Линия <i>OB</i>	равновесие	твердое вещество \rightleftharpoons жидкость
Линия <i>OC</i>	равновесие	жидкость \rightleftharpoons газ

1 Фазой называют гомогенную часть гетерогенной системы.

8.1.2. Характерные свойства газов, жидкостей и твердых тел

- 1. Газы.** В обычных условиях в газообразном состоянии находятся ковалентные низкомолекулярные вещества и благородные газы. Расстояние между частицами газа велики, а взаимодействия между ними сравнительно малы. Поэтому наиболее характерными свойствами газов являются их способность к расширению и сжимаемость. Газы принимают объем и форму сосуда, в котором находятся; они не имеют собственной формы и объема. Давление газа на стенки содержащего его сосуда одинаково во всех направлениях. Газы способны смешиваться друг с другом в любых соотношениях.
- 2. Жидкости.** При обычных условиях в жидком состоянии находятся ковалентные соединения, не имеющие атомной кристаллической решетки, и ртуть. Расстояния между частицами жидкости соизмеримы с их размерами, хотя частицы довольно подвижны и могут перемещаться друг относительно друга. Соответственно жидкости практически несжимаемы, имеют объем, но не имеют собственной формы, принимая форму сосуда.
- 3. Твердые вещества.** При обычных условиях в твердом состоянии находятся вещества с ионными связями и все металлы, кроме ртути; ковалентные вещества также могут находиться в твердом состоянии при нормальных условиях. Взаимодействие между частицами в твердом состоянии велико, а расстояния между ними соизмеримы с размерами частиц. Сами частицы практически неподвижны, т.е. они совершают колебательные движения относительно неподвижных в пространстве точек. Характерными свойствами твердых тел являются собственная форма и объем, а также очень низкая сжимаемость даже при высоких давлениях.

8.2. Газы

8.2.1. Газовые законы

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии полностью характеризуется следующими параметрами: M — молекулярная масса вещества; m — масса всего газа; p — давление; T или t — температура по шкале Кельвина или Цельсия; в газовых законах обычно используют шкалу Кельвина.

Взаимосвязь между этими параметрами устанавливают газовые законы. В газовых законах использована модель идеального газа, которая основана на следующих допущениях: 1) частицы представляют собой материальные точки, не имеющие собственного объема; 2) между частицами газа взаимодействие отсутствует. Только для такого идеального газа, состоящего из не взаимодействующих между собой точечных частиц, газовые законы соблюдаются строго.

Подробно эти законы разбирают в курсе физики, здесь мы их только перечислим:

1. Закон Авогадро (1811 г.).

В одинаковом объеме любого газа при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое количество молекул, т.е.

$$\frac{m}{M} = \text{const при } p, V, T = \text{const для любого газа.}$$

2. Закон Бойля-Мариотта¹ выражает взаимосвязь между p и V при $T = \text{const}$ (*изотермический процесс*):

При постоянной массе газа и постоянной температуре давление газа обратно пропорционально занимаемому им объему; т.е.

$$p \cdot V = \text{const при } m, T = \text{const.}$$

3. Закон Гей-Люссака (1808 г.) выражает взаимосвязь между изменением V и T при постоянном p (*изобарический процесс*):

При постоянных массе газа и давлении объем, занимаемый газом, прямо пропорционален его температуре, т.е.

$$\frac{V}{T} = \text{const при } m, p = \text{const}$$

4. Закон Шарля (1787 г.) отражает взаимосвязь между p и T при постоянном V (*изохорический процесс*):

При постоянной массе и объеме газа его давление прямо пропорционально температуре, т.е.

$$\frac{p}{T} = \text{const при } m, V = \text{const.}$$

1 Опубликован Р.Бойлем в 1662 г.

8.2.2. Уравнение Менделеева-Клапейрона

Объединив последние три закона, французский физик Б.Клапейрон в 1834 г. установил универсальный газовый закон:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \text{ или } \frac{pV}{T} = \text{const при } m = \text{const.}$$

Значение постоянной (константы) в этом уравнении зависит только от массы газа. Для одного моля любого газа уравнение было выведено Д.И.Менделеевым в 1874 г. Для одного моля газа постоянная называется универсальной газовой постоянной и обозначается R :

$$pV = RT$$

Исходя из того, что при нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 273\text{К}$) один моль любого газа занимает объем 22,4 л, а m/M — это количество молей, для величины R получают значение: $R = 8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Универсальное уравнение, которое связывает все параметры, характеризующие состояние газообразного вещества, называют уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

Оно справедливо для всех значений T , p и V , при которых газ можно считать идеальным. Рассмотрим некоторые следствия из этого уравнения.

1. Плотность любого газа при постоянных давлении и температуре зависит только от его молекулярной массы:

$$\rho = \frac{m}{V} = pRTM = \text{const} \cdot M$$

Отношение массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (в тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму и обозначается D :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = D,$$

откуда

$$M_1 = D \cdot M_2$$

Обычно определяют плотность газов по отношению к самому легкому — водороду (его $M \approx 2 \text{ г/моль}$):

$$M = 2D_{\text{H}}$$

т.е. молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна удвоенной плотности его по водороду.

2. Если реакция с участием газов происходит в замкнутом объеме при постоянной температуре, то давление в сосуде будет прямо пропорционально количеству газов, выраженному в молях.

3. Для смеси газов часто используют понятие средней молекулярной массы:

$$M_{\text{ср.}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots}{v_1 + v_2 + \dots},$$

где $v_i = \frac{m}{M}$ (количество молей) или, с учетом закона Авогадро:

$$M_{\text{ср.}} = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2 + \dots}{V_1 + V_2 + \dots}$$

так как в смеси газы находятся в одинаковых условиях.

Например, воздух состоит в основном из смеси 4 объемов азота ($M_N = 28$ г/моль) и 1 объема кислорода ($M_O = 32$ г/моль).

Тогда средняя молекулярная масса воздуха равна:

$$M_{\text{возд.}} = \frac{4 \cdot 28 + 1 \cdot 32}{4 + 1} = 28,8 \approx 29 \text{ г/моль}$$

8.2.3. Закон Авогадро, молярный объем

Изучая реакции между газообразными веществами, французский ученый Ж.Л.Гей-Люссак экспериментально установил закон объемных отношений:

При постоянных давлении и температуре объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как простые целые числа.

Например, 2 л оксида углерода (II) соединяются с 1 л кислорода с образованием 2 л оксида углерода (IV) (2:1:2).

Изучая свойства газов и используя выводы Гей-Люссака, итальянский ученый А.Авогадро высказал гипотезу (позже ее назвали законом, т.к. она была подтверждена экспериментально) о том, что

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул — это закон Авогадро.

Это означает, что в нормальных условиях объем, занимаемый одним молем любого газа, составляет $22,4135 \pm 0,0006$ л/моль. Действительно, например, объем, занимаемый одним молем водорода, равен

$$\frac{2,016 \text{ г/моль}}{0,09 \text{ г/л}} = 22,4 \text{ л/моль},$$

где 0,09 г/л — масса 1 л водорода при нормальных условиях (273К, $p = 101325$ Па), $2,016 = 1,008 \cdot 2$ (г/моль) — молярная масса водорода.

Аналогично можно найти объем 1 моля любого газа, зная его молярную массу и вес 1 л газа при нормальных условиях.

Один моль любого газа в нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Этот объем называют **молярным объемом газа** (V_m).

$$V_m = \frac{V}{\nu},$$

где V_m ($\text{м}^3/\text{моль}$ или л/моль) — молярный объем газа, V — объем газа (м^3 или л), ν — количество вещества в молях.

8.3. Жидкости

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным, ближе к твердому. С газами жидкости сближают изотропность свойств и текучесть: как и газы, жидкости принимают форму сосуда, в который помещены. Однако с твердыми телами жидкости сближает их высокая плотность и малая сжимаемость, кроме того, жидкостям присущ определенный объем.

Расстояния между частицами жидкости соизмеримы с размерами самих частиц. Это расстояние определяется балансом сил притяжения между частицами и сил отталкивания их электронных облаков. Силы притяжения между частицами жидкости меньше, чем в твердых телах: их не хватает, чтобы придать жидкости определенную форму, отсюда текучесть жидкостей (кине-

тическая энергия частиц жидкости соизмерима с их потенциальной энергией или чуть больше последней).

В результате в большинстве жидкостей наблюдается *ближний порядок*. Это означает, что ближайшее окружение у каждой частицы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме жидкости. Однако, в отличие от твердых тел, структура жидкости может быть весьма динамична, так как ее частицы могут быть подвижны и меняют взаимное расположение.

Степень упорядоченности жидкости зависит от температуры: с ростом температуры подвижность частиц возрастает, а степень упорядоченности падает, приближая жидкость по свойствам к газу. С другой стороны, некоторые вещества сохраняют известную упорядоченность даже в газообразном состоянии (например, в парах воды встречаются димеры и тримеры). При понижении температуры, наоборот, степень упорядоченности жидкостей возрастает, приближая их по свойствам к твердым телам. Однако поскольку расстояния между частицами и упорядоченность твердых тел выше, то при плавлении обычно объем вещества увеличивается приблизительно на 10% (исключение — вода, висмут, чугун — они плавятся с уменьшением объема). Перевод вещества из твердого в жидкое агрегатное состояние обычно требует существенно меньших затрат энергии, чем перевод вещества из жидкого состояния в газообразное.

8.4. Твердые тела

Различают два состояния твердых тел — аморфное и кристаллическое.

Аморфные вещества представляют собой структуры неупорядоченно расположенных молекул, кинетические энергии которых меньше потенциальных, обусловленных взаимодействием молекул между собой. Аморфные вещества обладают только ближним порядком их структуры, что дает основание причислять их к застывшим жидкостям. При нагревании аморфные вещества плавятся в широком интервале температур (в отличие от кристаллов, имеющих довольно узкий интервал плавления). Примерами аморфных веществ являются стекло, смолы и многие полимеры. Часто одно и то же вещество можно получить в кристаллическом и аморфном виде — в зависимости от условий охлаждения его расплава.

Основным признаком, отличающим аморфное вещество от кристалла, является *изотропность* его свойств: они одинаковы по всем направлениям.

Большинство твердых веществ имеет *кристаллическое строение* и существует в виде **кристаллов**. Кристаллы могут быть крупными — всем известны кристаллы алмаза и других драгоценных камней — или маленькими. Тогда на изломе видны мелкие грани кристаллов.

Кристаллы отличает высокая упорядоченность их структуры. Они имеют вполне определенную температуру плавления и, как правило, *анизотропию* свойств (т.е. свойства кристаллов могут сильно отличаться в разных направлениях).

Упорядоченность структуры кристаллов приводит к тому, что каждое кристаллическое вещество имеет определенную форму, зависящую от типа кристаллической решетки данного кристалла. Например, железо, медь, поваренная соль кристаллизуются в кубической системе — их кристаллы имеют форму куба. Лед, кварц, цинк кристаллизуются в гексагональной системе, основная форма которой — шестигранная призма и пирамида.

9

Принципы классификации и номенклатуры химических веществ. Основные классы неорганических веществ: оксиды, основания, кислоты, соли

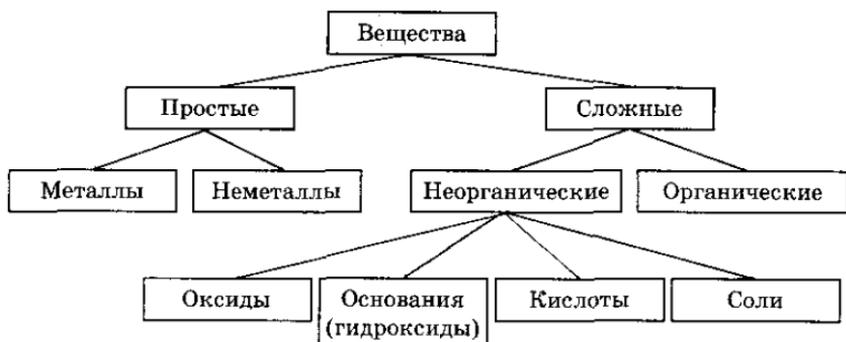
9.1. Классификация и номенклатура простых и сложных веществ

В настоящее время известно более десяти миллионов различных веществ. Классификация их, т.е. объединение в группы или классы, обладающие сходными свойствами, позволяет систематизировать знания о веществах и облегчает изучение веществ. Знание того, к какому классу принадлежит то или иное вещество, позволяет прогнозировать его физические и химические свойства.

Огромное количество соединений приводит к необходимости создания способа наименования химических веществ, или **номенклатуры**. До тех пор, пока веществ было известно сравнительно немного, они получали бессистемные названия, отражающие их свойства, способ получения, имя первооткрывателя и т.д. Часто это были весьма образные названия, многие из которых сохранились и поныне — глауберова соль, соляная кислота, нашатырный спирт и т.д. Однако с развитием химии появилась необходимость в универсальном способе названия веществ, который отражал бы их строение и был бы международным.

В современной химии принято использовать несколько видов номенклатуры: международная систематическая номенклатура ИЮПАК (IUPAC — международный союз теоретической и прикладной химии) и исторически сложившаяся тривиальная и рациональная номенклатуры. Однако только номенклатура ИЮПАК связывает структуру соединения и его названия. В рамках этого пособия мы будем использовать как названия, построенные по общим правилам, так и внесистемные названия.

Исторически первой и до сегодняшнего времени наиболее употребляемой является следующая классификация веществ, основанная главным образом на их строении:



В зависимости от состава все вещества можно разделить на две большие группы: простые и сложные.

Простыми называют вещества, образованные атомами одного элемента.

Сложными веществами (или химическими соединениями) называют вещества, образованные атомами разных элементов.

Простых веществ гораздо меньше (учитывая аллотропные модификации — около 400), чем сложных; как правило, название простого вещества совпадает с названием образующего его элемента. Исключение составляют названия разных аллотропных модификаций одного вещества; как правило, они имеют собственные названия (например, алмаз, графит и т.д.).

Простые вещества делят на металлы и неметаллы. Неметаллов всего 22: водород, галогены, благородные газы, азот, кислород, углерод, бор, фосфор, сера, мышьяк, селен, теллур.

Сложные вещества делят на две большие группы: органические и неорганические. К органическим относят большинство соединений углерода, за исключением его оксидов, солей угольной кислоты и ряда других. Классификацию органических соединений мы будем рассматривать позже, в разделе «Органическая химия» (см. Главу 3.1.4.).

Сложные неорганические вещества принято делить на четыре важнейших класса: оксиды, основания (гидроксиды), кислоты и соли.

Хотя данная классификация является наиболее употребляемой, она не отражает всего многообразия химических соединений. В частности, в ней нет места для соединений металлов с водородом, азотом, фосфором, соединений неметаллов с другими неметаллами и т.д.

Связь между различными классами неорганических веществ, которая основана на получении веществ одного класса из веществ

другого класса, называют генетической. Для кислородсодержащих соединений, например, она выражается схемой:



Рассмотрим важнейшие классы неорганических веществ.

9.2. Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых — кислород, и не содержащие несколько непосредственно связанных между собой атомов кислорода¹.

Оксиды, в свою очередь, делятся на две группы — солеобразующие и несолеобразующие.

По химическим свойствам солеобразующие оксиды делят на три подгруппы: основные, кислотные и амфотерные.

Несолеобразующие оксиды в данном разделе не рассматриваются. Наиболее важные из них (такие, как оксид углерода (II) CO, оксид азота (I) N₂O, оксид азота (II) NO, будут описаны в разделах, посвященных свойствам соответствующих элементов).

9.2.1. Номенклатура оксидов

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК любое одинарное соединение элемента с кислородом (см. определение) называют словом *оксид*, после которого ставится название (или символ) элемента с указанием в скобках его степени окисления в данном

¹ Особую группу кислородных соединений элементов составляют пероксиды. Электроотрицательная часть пероксидов представлена группой O₂²⁻; их не следует путать с обычными оксидами, содержащими два иона O²⁻, например Na₂O₂ — пероксид Na, PbO₂ — диоксид свинца (пероксидная группа —O—O—).

оксиде; степень окисления указывают римскими цифрами. Например, MgO — оксид магния, Cu₂O — оксид меди (I), CuO — оксид меди (II), Cr₂O₃ — оксид хрома (III) и т.д.

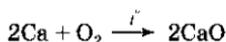
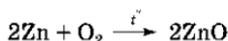
В русскоязычной химической литературе до сих пор используют названия *окись* (если элемент образует с кислородом только одно соединение), *закись* (соединение, в котором кислорода относительно меньше, если существует еще и окись, в которой кислорода относительно больше, например, N₂O — закись азота, NO — окись азота). Окислы, в которых на один атом элемента приходится 2 или 3 атома кислорода, часто называют двуокись и трехокись (MnO₂ — двуокись марганца, CrO₃ — трехокись хрома и т.д.). Сохраняются также тривиальные названия, такие, как CO₂ — углекислый газ, CO — угарный газ, N₂O — веселящий газ, Fe₃O₄ — железная окалина, N₂O₅ — азотный ангидрид и т.д. *Ангидридами* кислот называют продукты отщепления воды от соответствующих кислот.

9.2.2. Получение оксидов

Основные оксиды — это оксиды, которым соответствуют основания. Основные оксиды образуются только типичными металлами. *Другое определение* основных оксидов — это оксиды, которые взаимодействуют с растворами кислот с образованием соли и воды.

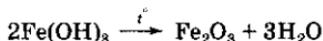
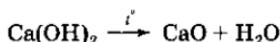
Наиболее распространенными способами получения основных оксидов являются следующие:

1. Взаимодействие металла с кислородом:

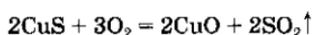
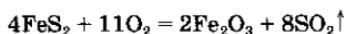


Исключение составляют щелочные металлы, которые при взаимодействии с кислородом образуют пероксиды, поэтому получить оксиды щелочных металлов (типа Na₂O) очень трудно.

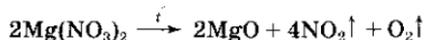
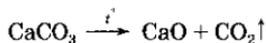
2. Разложение гидроксидов:



3. Окисление сульфидов тяжелых металлов кислородом (обжиг):



4. Разложение солей кислородсодержащих кислот (нитратов, карбонатов, сульфатов):

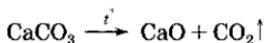
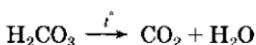
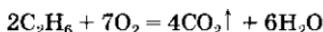
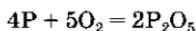


Кислотные оксиды — это оксиды, которым соответствуют кислоты; это оксиды неметаллов или переходных металлов в высоких степенях окисления.

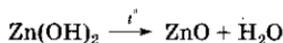
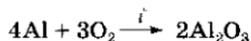
Всем кислотным оксидам соответствует кислородсодержащая кислота, в которой элемент проявляет ту же степень окисления, что и в оксиде. Например, кислотным оксидам P_2O_5 , SO_2 , SO_3 соответствуют кислоты H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2SO_4 .

Другое определение: кислотные оксиды — это оксиды, которые взаимодействуют с растворами щелочей с образованием соли и воды.

Получают кислотные оксиды так же, как и основные, — при взаимодействии с кислородом простых и сложных веществ, разложением кислородсодержащих солей и кислот, а также взаимодействием солей с кислотами:



Амфотерные оксиды — обладают двойственной природой и взаимодействуют как с растворами (расплавами) щелочей, так и с растворами кислот с образованием соли и воды. Амфотерные свойства проявляют Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , BeO , Fe_2O_3 и некоторые другие оксиды металлов. Их получают описанными выше методами, например:



9.2.3. Свойства оксидов

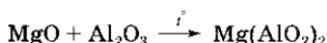
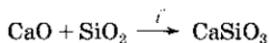
Свойства оксидов элементов закономерно изменяются в зависимости от положения элемента в периодической таблице; при продвижении внутри периода слева направо характер оксидов изменяется от основного через амфотерный к кислотному.

Основные оксиды

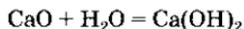
1. Взаимодействуют с растворами кислот с образованием соли и воды (реакция происходит без изменения степеней окисления):



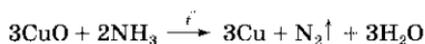
2. При нагревании многие основные оксиды взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами:



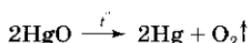
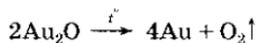
3. Основные оксиды взаимодействуют с водой с образованием основания, если оно растворимо в воде (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов):



4. Многие основные оксиды способны восстанавливаться до простых веществ (окислительно-восстановительные реакции):

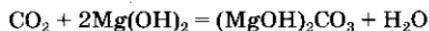
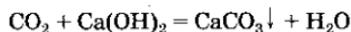
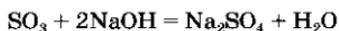


5. Некоторые основные оксиды разлагаются при нагревании (оксиды благородных металлов и ртути):

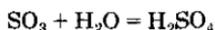


Кислотные оксиды

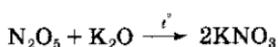
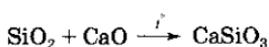
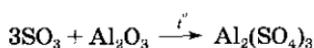
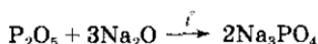
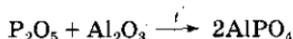
1. Взаимодействуют с растворимыми основаниями с образованием соли и воды (реакция протекает без изменения степени окисления):



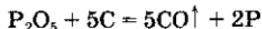
2. Взаимодействуют с водой, при этом образуется соответствующая кислота, если она растворима в воде:



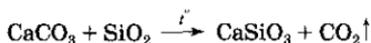
3. При нагревании могут взаимодействовать с основными и амфотерными оксидами:



4. Вступают в окислительно-восстановительные реакции:

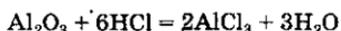
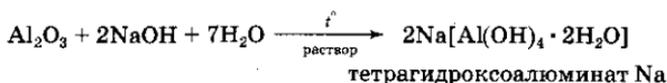


5. Менее летучие кислотные оксиды вытесняют более летучие из их солей:

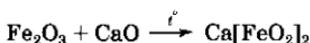


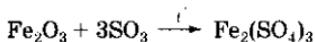
Амфотерные оксиды

1. Взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами (или расплавами) щелочей с образованием соли и воды (без изменения степени окисления):

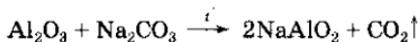


2. Взаимодействуют с кислотными, основными и амфотерными оксидами с образованием солей (при нагревании):





3. При сплавлении Al_2O_3 с карбонатами щелочных металлов образуются безводные алюминаты:



4. Вступают в реакции с изменением степени окисления:



9.3. Кислоты

Содержание понятий «кислота» и «основание» в процессе развития химии существенно менялось. По теории Аррениуса-Оствальда *кислотой* называлось электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциировало с образованием иона H^+ , а *основанием* — с образованием иона OH^- . Однако эта теория оказалась неприменима ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах HCl не диссоциировала на ионы (т.е. нет иона H^+), однако в этих растворах металлы растворяются с выделением водорода.

Более общей является *протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури*. По этой теории *кислотами* называют вещества, способные *отдавать протон* другому веществу, а *основаниями* — вещества, способные *принимать протон*. Определение кислот, предлагаемое в школьном курсе химии, фактически является более наглядным выражением определения в рамках протонной теории:

Кислотами называют сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков.

Еще более общей является *электронная теория кислот и оснований Льюиса*. По Льюису, *кислотами* являются частицы с незаполненной внешней электронной оболочкой, а *основаниями* — частицы со свободной парой электронов. Конечно, протон и в теории Льюиса остается кислотой, поскольку является акцептором электронов.

Более подробно эти теории будут рассмотрены в разделе «Электролиты» (Глава 16). В данном разделе будут рассмотрены кислоты в классическом их понимании.

Итак, при диссоциации кислоты в водном растворе в качестве катионов отщепляется протон¹ (один или несколько). Остающаяся при этом отрицательно заряженная частица называется **кислотным остатком**.

В зависимости от того, сколько протонов отщепляется при растворении или замещается металлами, различают *одно-, двух- или трехосновные* кислоты. Например, HNO_3 — одноосновная кислота, H_2SO_4 — двухосновная, H_3PO_4 — трехосновная.

В зависимости от наличия (или отсутствия) в кислотном остатке атома кислорода различают *бескислородные* (HCl , HBr , H_2S) и *кислородсодержащие* кислоты.

9.3.1. Номенклатура кислот

Названия кислот производятся от названия элементов, их образующих. Например, H_2SO_4 — серная кислота, H_3PO_4 — фосфорная, H_2SiO_3 — кремниевая, H_2Se — селеноводородная и т.д.

Название *кислородсодержащих* кислот производятся от названия неметалла с окончанием *-ная, -вая*, если неметалл проявляет в этой кислоте высшую степень окисления. В порядке понижения степени окисления неметалла окончание названия кислоты меняется на *-оватая, -истая, -оватистая*. Например, для кислород содержащих кислот хлора названия таковы:

Химическая формула	Структурная формула	Степень окисления атома Cl	Название
HClO_4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	+7	хлорная
HClO_3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	+5	хлорноватая
HClO_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O} \end{array}$	+3	хлористая
HClO	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	+1	хлорноватистая

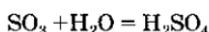
1 На самом деле в водном растворе H^+ взаимодействует с молекулой воды с образованием иона гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$

В названиях *бескислородных* кислот два корня: название элемента и водород; окончание *-ная*, например: HBr — бромоводородная, H₂S — сероводородная и т.д.

Часто используют тривиальные названия, например: HCl — соляная кислота, HF — плавиковая.

9.3.2. Получение кислот

1. Взаимодействие с водой кислотных оксидов (для кислородсодержащих кислот):

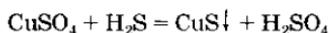
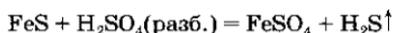
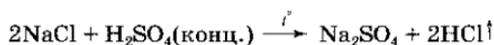


2. Взаимодействие соответствующего неметалла с водородом (для бескислородных кислот):

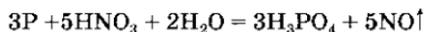


При дальнейшем растворении образующихся газов в воде получают одноименные кислоты.

3. Взаимодействие кислот с солями (реакция обмена):



4. Реакции с изменением степени окисления:



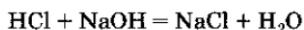
9.3.3. Химические свойства кислот

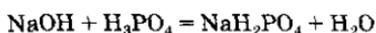
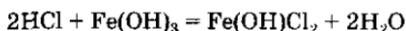
Химические свойства кислот можно разделить на две группы:

- **общие свойства**, связанные с наличием в растворах кислот иона H⁺ (иона гидроксония H₃O⁺);
- **специфические свойства** (характерные для конкретных кислот).

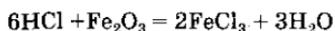
Общие свойства кислот

1. Взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации) с образованием соли (средней, кислой или основной) и воды:

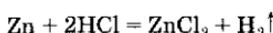
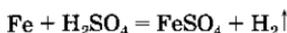




2. Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами (амфотерные оксиды проявляют свойства основных):



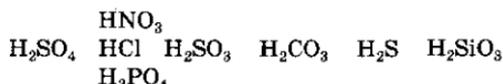
3. Взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с образованием соли и водорода (для всех кислот, кроме азотной и концентрированной серной):



4. Взаимодействие с солями (более сильные кислоты вытесняют менее сильные из растворов их солей):



Ряд кислот — каждая предыдущая кислота может вытеснить из соли последующую:



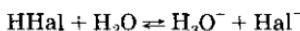
5. Растворы кислот меняют цвета индикаторов кислотности: лакмуса — с фиолетового на красный, метилового оранжевого — с оранжевого на розовый (при переходе от нейтральной среды к кислой).

Остановимся чуть более подробно на понятии «сила кислоты» (см. Главу 16) и на зависимости силы кислоты от ее строения.

Мерой силы кислоты считают ее способность к диссоциации с образованием H^+ (H_3O^+). Если кислотообразующий элемент проявляет несколько степеней окисления, то *сила кислородсодержащей кислоты возрастает с увеличением степени окисления кислотообразующего элемента*.

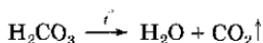
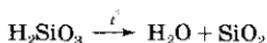
Рассмотрим, например, ряд кислот $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ (их структурные формулы приведены выше). При диссоциации этих кислот происходит разрыв связи $\text{H}-\text{O}$, следовательно, чем прочнее эта связь, тем слабее кислота. Поскольку электроотрицательность кислорода выше, чем хлора, добавление каждого следующего атома O в структуре кислоты приводит к сдвигу электронной плотности связи $\text{H}-\text{O}$ в направлении от H , и прочность этой связи уменьшается. Действительно, самой сильной кислотой в этом ряду является хлорная (HClO_4).

Для бескислородных кислот сила кислоты определяется прочностью связи Н-Э в растворе. Чем прочнее эта связь, тем слабее кислота. Следовательно, в ряду галогенводородных кислот самой сильной оказывается иодоводородная, т.к. чем больше атомный радиус галогена, тем все более энергетически выгодным становится образование иона гидроксония:



Специфические свойства кислот

1. Некоторые кислоты разлагаются при нагревании:

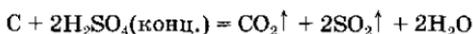
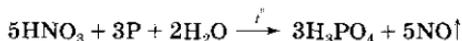


(угольная кислота существует только в растворе)

2. Кислоты, образованные элементами в отрицательных и не высших положительных степенях окисления, проявляют восстановительные свойства:

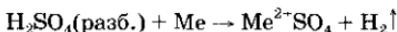


3. Взаимодействие с неметаллами (только азотная и концентрированная серная кислота — сильные окислители):



4. Взаимодействие с металлами серной кислоты¹ (кроме Au, Pt, Os, Ta, Ir):

- 1) Металлы, стоящие в ряду напряжений до H₂:

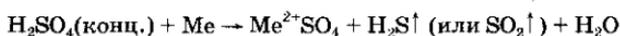


- 2) Щелочные металлы:

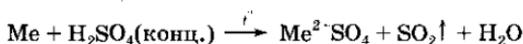


1 При взаимодействии металлов с азотной и концентрированной серной кислотами последние выступают в качестве окислителей. В результате реакции образуется смесь продуктов, состав которой зависит от конкретных условий проведения реакции (температуры, концентрации кислоты) и природы металла. Здесь указаны преобладающие продукты реакции (см. также главу 10.2)

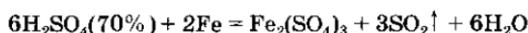
3) Щелочноземельные металлы и Zn:



4) Тяжелые металлы (Pb, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg, Ag) и Fe:



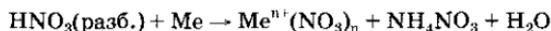
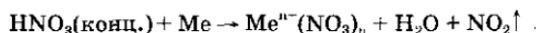
5) Al, Co, Fe, Ni, Cr:



Al, Co, Fe, Ni и Cr на холоду с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют (холодная концентрированная кислота пассивирует эти металлы).

5. Взаимодействие с металлами азотной кислоты (кроме Au, Pt, Os, Ta и Ir):

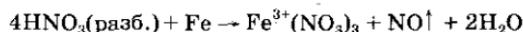
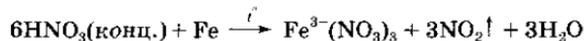
1) Щелочные и щелочноземельные металлы:



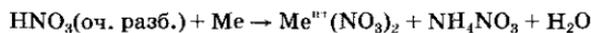
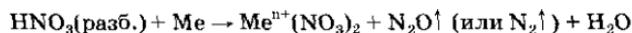
2) Тяжелые металлы и Fe:



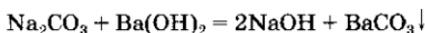
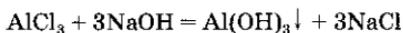
Железо реагирует с концентрированной азотной кислотой только при нагревании.



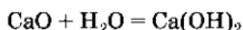
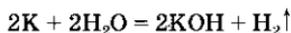
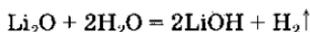
3) Mg, Ca, Zn:



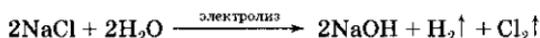
4) Al, Co, Fe, Ni и Cr на холоду с концентрированной азотной кислотой не взаимодействуют.



2. Растворимые основания получают по реакции с водой щелочных и щелочноземельных металлов либо их оксидов:

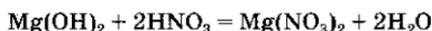


3. В промышленности щелочи обычно получают электролизом водных растворов хлоридов:



9.3.3. Свойства оснований

1. Все основания вступают в реакцию с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):



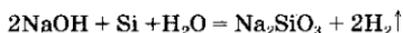
2. Щелочи взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами:



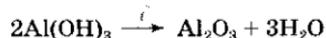
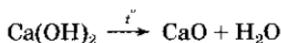
3. Щелочи при сплавлении взаимодействуют с амфотерными гидроксидами:



4. Растворы щелочей взаимодействуют с некоторыми неметаллами (галогены, сера, кремний, белый фосфор):



5. Нерастворимые основания разлагаются при нагревании до оксида и воды:



Щелочи при нагревании не разлагаются.

9.4. Основания (гидроксиды металлов)

С точки зрения теории электролитической диссоциации **основаниями** называют сложные вещества, при диссоциации которых в водных растворах образуются в качестве анионов только гидроксид-ионы OH^- .

В состав оснований входят атомы металлов, соединенные с одной или несколькими гидроксогруппами: NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$.

9.4.1. Номенклатура оснований

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК основания элементов называют *гидроксидами* с указанием степени окисления элемента, если она переменная; например: CuOH — гидроксид меди (I), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — гидроксид меди (II).

Основания принято делить на растворимые в воде (*щелочи*) и нерастворимые в воде, а также на основные и амфотерные.

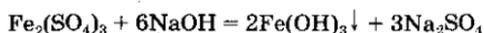
К растворимым в воде основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ малорастворим), а также гидроксид аммония NH_4OH . Гидроксиды остальных металлов практически нерастворимы ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ и т.д.)

К **основным гидроксидам** относят гидроксиды типичных металлов; они соответствуют основным оксидам: LiOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

К **амфотерным гидроксидам** относят гидроксиды, соответствующие амфотерным оксидам, таким, как $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Амфотерными свойствами обладают гидроксиды металлов с неярко выраженными металлическими свойствами (в периоде при движении слева направо уменьшаются основные свойства гидроксидов; амфотерные свойства — у гидроксидов металлов, находящихся между металлами и неметаллами). *Чем выше степень окисления металла, тем более амфотерны свойства его гидроксида.*

9.4.2. Получение оснований

1. Растворимые и нерастворимые основания получают по реакции обмена¹:



1 При получении амфотерных оснований возможно растворение их в избытке щелочи:



6. Амфотерные основания реагируют с кислотными оксидами и с амфотерными оксидами:



7. Основания могут взаимодействовать с кислыми солями:



8. Щелочи вытесняют слабые основания (аммиак и амины) из их солей:



9. Следует отметить также, что растворы щелочей меняют цвета индикаторов¹ кислотности (переход от нейтральной среды к щелочной):

лакмуса	с фиолетового на синий
фенолфталеина	с бесцветного на малиновый
метилового оранжевого	с оранжевого на желтый

9.5. Соли

Соли — это сложные вещества, образованные атомами металлов и кислотными остатками.

В зависимости от соотношения количеств кислоты и основания в реакциях нейтрализации могут образоваться различные по составу соли.

В **средних** (нормальных) солях все атомы водорода в молекулах кислот замещены на атомы металла (Na_2CO_3 , K_3PO_4 и т.д.).

В **кислых** солях атомы водорода в молекулах кислоты замещены атомами металла частично (NaHCO_3 , K_2HPO_4 — они получаются при нейтрализации основания избытком кислоты).

В **основных** солях группы OH^- основания лишь частично заменены кислотными остатками ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — получаются при избытке основания).

Известны также соли, которые образуются при замещении атомов водорода в кислоте атомами двух разных металлов ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломит; Na_2KPO_4) — такие соли называют двойными. Встречаются также смешанные соли — в их составе один катион и два аниона ($\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$).

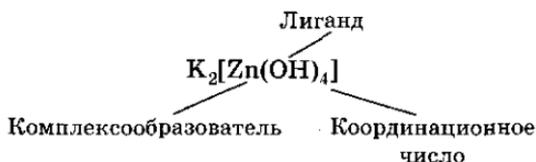
1 От лат indicator — указатель — органическое соединение, окраска которого изменяется в зависимости от pH раствора.

В состав кристаллогидратов (гидратные соли) входят молекулы кристаллизационной воды (CuSO_4 безводный — бесцветная соль, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос — голубой, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс).

Совершенно особый класс солей представляют комплексные соли ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

Комплексные соединения — это сложные вещества, в структуре которых выделяют координационную (внутреннюю) сферу, состоящую из центральной частицы (комплексобразователя) и окружающих его лигандов. Комплексобразователь — это заряженный или нейтральный атом, лиганды — ионы противоположного знака или молекулы. Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу. Число лигандов вокруг комплексобразователя называют координационным числом. Координационная сфера обычно сохраняется и в растворах комплексных соединений. В качестве комплексобразователя обычно выступает d -элемент — переходный металл (Cu^{+2} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} , Fe и др.). Лигандами часто бывают ионы Hal^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} и нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гидразин), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) и т. д.

Наиболее распространенные координационные числа — 4 и 6 — по числу свободных орбиталей d -элемента. При записи формулы внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Связь между лигандами и центральным атомом — донорно-акцепторная. Неподделенные электронные пары лигандов поступают в общее пользование лиганда и центрального атома (иона), занимая свободные гибридные орбитали комплексобразователя:



Комплексные соединения могут быть кислотами, основаниями, солями и неэлектролитами (не диссоциируют на ионы):

Кислота	Основание	Соль	Неэлектролит
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

9.5.1. Номенклатура солей

Названия солей образуются из двух слов: название аниона в именительном падеже и название катиона в родительном падеже: NaCl — хлорид натрия. Для металлов с переменной степенью окисления ее указывают в скобках: CuCl — хлорид меди (I).

Названия кислых солей начинаются с приставки *гидро-* (*дигидро-*, если не замещены два атома водорода): NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия, NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия.

Перед названиями **основных солей** ставится приставка *гидроксо-* (*дигидроксо-*): $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксохлорид Mg; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид алюминия.

Название **кислотного остатка** производится от корня (латинского названия кислотообразующего элемента) с добавлением суффикса *-ат* (иногда при низких степенях окисления кислотообразующего элемента используют суффикс *-ит*) или *-ид* (для бескислородных кислот).

Приставка *гипо-* указывает на низшую степень окисления кислотообразующего элемента (если их больше двух). Приставка *пер-* указывает на высшую степень его окисления (для солей кислот с окончаниями названия *-овая*, *-евая*, *-ная*).

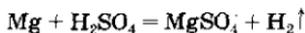
Например: NaOCl — гипохлорит, NaClO_2 — хлорит, NaClO_3 — хлорат, HClO_4 — перхлорат натрия.

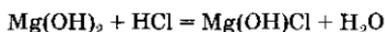
Названия комплексных солей составляют аналогично названиям обычных солей, только указываются лиганды и степень окисления центрального иона. Например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквохрома (III); $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат (II) калия; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексацианоферрат (II) калия.

В **гидратных солях** на наличие кристаллической воды указывает приставка *гидрат-* (степень гидратации отражают численной приставкой к «гидрат-»): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат хлорида кальция.

9.5.2. Получение солей

1. Взаимодействие кислот с металлами, основными и амфотерными оксидами и основаниями (реакции см. также в предыдущих разделах):

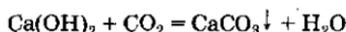
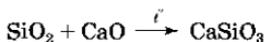




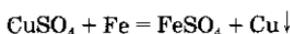
фосфат

дикалия-натрия

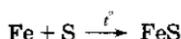
2. Взаимодействие кислотных оксидов со щелочами, с основными и амфотерными оксидами:



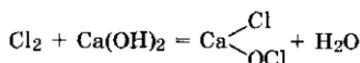
3. Взаимодействие солей с кислотами, щелочами, металлами, другими солями и нелетучими кислотными оксидами (еще реакции см. выше):



4. Взаимодействие металлов с неметаллами:



5. Взаимодействие оснований с неметаллами:



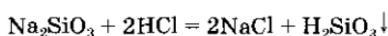
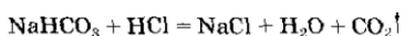
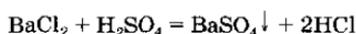
смешанная соль
соляной и хлорноватистой
кислот
(хлорная известь)

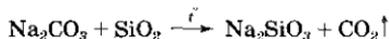
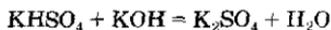
Существуют и другие способы получения солей.

9.5.3. Химические свойства солей

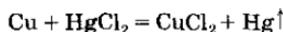
Химические свойства солей определяются свойствами катионов и анионов, входящих в их состав.

1. Соли взаимодействуют с кислотами, оксидами и основаниями, если в результате реакции получается продукт, который выходит из сферы реакции (выпадает осадок, выделяется газ, образуется малодиссоциирующее вещество, например, вода)

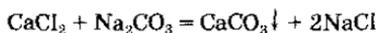
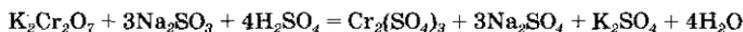




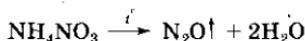
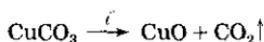
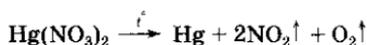
2. Соли взаимодействуют с металлами, если металл в ряду напряжений находится левее металла, образующего катион соли:



3. Соли взаимодействуют между собой, если продукт реакции выходит из сферы реакции; в том числе эти реакции могут проходить с изменением степени окисления атомов реагентов:



4. Некоторые соли разлагаются при нагревании:



5. Специфические реакции катионов и анионов (качественные реакции) представлены в соответствующих разделах Части II (см. ниже).

10

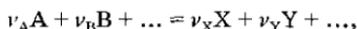
Химические реакции и их классификация. Окислительно-восстановительные реакции

10.1. Химические реакции. Классификация химических реакций

Химическими реакциями называют превращения одного или нескольких исходных веществ (реагентов) в вещества, отличающиеся от исходных по составу или строению (продукты реакции). Общее число атомов каждого элемента в ходе химической реакции не изменяется. Химические реакции осуществляются, если вступающие в реакцию частицы обладают энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное энергетическое состояние системы.

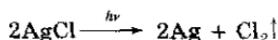
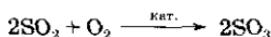
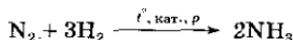
Химические реакции изображают с помощью химических уравнений. **Уравнения химических реакций** выражают количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

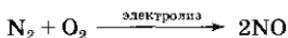
В общем виде уравнение химической реакции записывается так:



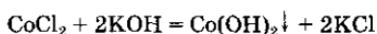
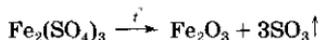
где ν_A, ν_B, \dots — **стехиометрические коэффициенты**, указывающие на количественные соотношения исходных и конечных веществ.

Химические реакции могут протекать самопроизвольно, при физическом контакте или смешивании реагентов, а могут только при определенных условиях — на холоду, при нагревании в присутствии катализатора, под действием света или электрического тока, при механических воздействиях и т.д. В таких случаях условия проведения реакции указывают над знаком равенства, например:





Образование в ходе реакции осадка отмечают стрелкой, указывающей вниз (\downarrow), на получение газообразного продукта указывает стрелка вверх (\uparrow):



Глубину протекания реакции характеризуют либо степенью превращения (отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству), либо выходом реакции (отношение количества полученного продукта к максимально возможному; выход реакции обычно выражают в процентах).

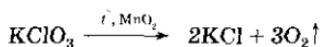
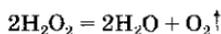
Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) за единицу времени.

Для классификации химических реакций используют их важнейшие характерологические признаки.

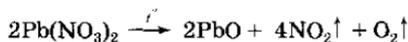
Рассмотрим некоторые возможные классификационные признаки химических реакций:

Вид взаимодействия

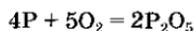
1) **Реакции разложения** — в ходе реакции из одного вещества получается несколько других, например:



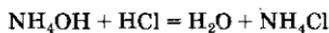
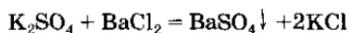
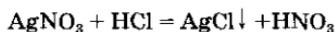
бертолетова соль



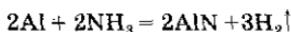
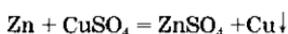
2) **Реакции соединения** — в ходе реакции из нескольких веществ получается одно, более сложного состава:



3) **Реакции обмена** — в ходе реакции реагенты обмениваются составными частями молекул, например:



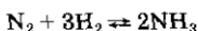
- 4) **Реакции замещения** — в ходе реакции простое вещество взаимодействует со сложным с образованием другого простого и другого сложного веществ:



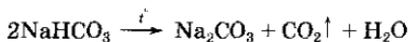
Полнота протекания реакции

Различают обратимые и необратимые реакции (см. Главы 12 и 14).

- 1) **Обратимыми** называют реакции, протекающие одновременно в обоих противоположных направлениях. Это означает, что продукты обратимых реакций способны реагировать между собой с образованием исходных веществ (без изменения условий реакции). При записи обратимых реакций вместо знака равенства часто ставят противоположно направленные стрелки:

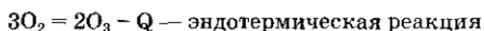
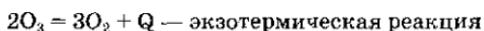


- 2) **Необратимыми** называют реакции, которые идут практически в одном направлении, т.е. продукты реакции практически не взаимодействуют между собой с образованием исходных веществ (в условиях протекания прямой реакции):



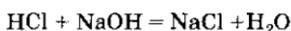
Тепловой эффект реакции

По тепловому эффекту реакции делят на **экзотермические** (протекающие с выделением теплоты) и **эндотермические** (протекающие с поглощением теплоты) (см. Главу 11). Величину и знак теплового эффекта обычно пишут справа от химического уравнения; в этом случае уравнение химической реакции называют **термохимическим**. Количество выделенной (поглощенной) теплоты называют **тепловым эффектом** процесса.

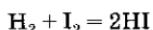
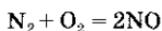


Агрегатное состояние реагирующих веществ

- 1) Реакции в растворах (жидкофазные):



2) Газовые реакции (газофазные):



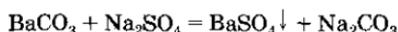
3) Реакции между твердыми веществами (твердофазные):



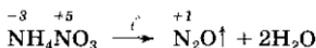
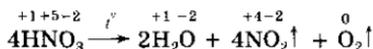
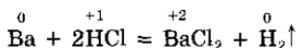
4) Если реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе, реакцию называют **гомогенной**. Если реагенты и продукты реакции находятся в разных фазах, реакцию называют **гетерогенной**.

Изменение (или неизменение) степени окисления атомов, входящих в состав реагентов

1) Реакции, протекающие без изменения степеней окисления реагентов:



2) Окислительно-восстановительные реакции — реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов хотя бы одного элемента:



Механизм разрыва связей в молекуле реагента

Гомолитические реакции — при гомолитическом разрыве связи общая электронная пара делится между атомами с образованием **радикалов** (частиц, имеющих неспаренные электроны):



Гетеролитические реакции — сопровождаются гетеролитическим разрывом связи, при котором электронная пара остается на одном из атомов (он становится анионом), а оставшаяся часть молекулы становится катионом:



хлористый метил- хлорид-
метил катион ион
(карбокатион)

Кроме того, выделяют большие группы реакций нейтрализации, гидролиза, горения; по характеру изменения структуры молекул выделяют реакции изомеризации и циклизации. Для классификации химических реакций часто используют названия функциональных групп, которые появляются в молекуле реагента или исчезают в результате реакции (например, реакции нитрования или дегидратации) и т. д.

10.2. Окислительно-восстановительные реакции

10.2.1. Теория окислительно-восстановительных процессов

Как указывалось выше, среди огромного разнообразия химических реакций можно выделить большую группу реакций, протекающих с изменением степеней окисления атомов реагентов, — группу окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

ОВР связаны с перераспределением электронной плотности, в дальнейшем для простоты мы будем говорить о переходе электронов от одной частицы (атома, иона или молекулы) к другой.

Частица (атом, ион или молекула), приобретающая электроны (оттягивающая на себя дополнительную электронную плотность), называется окислителем (школьный способ запоминания — «окислитель-грабитель»). Процесс приобретения электронов называют **восстановлением**.

Частицу (атом, ион, молекулу), теряющую электроны (электронную плотность), называют **восстановителем**. Процесс потери (отдавания) электронов называют **окислением**.

Следствием такого перераспределения электронной плотности (для простоты — электронов) является изменение степени окисления соответствующих атомов, молекул или ионов.

В ходе окислительно-восстановительной реакции степень окисления восстановителя увеличивается, т. е. *восстановитель окисляется*. Степень окисления окислителя при этом падает, *окислитель восстанавливается*.

Например:

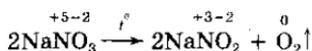
Процессы окисления	Процессы восстановления
$\text{Fe}^{2+} - 1\bar{e} = \text{Fe}^{3+}$ $\text{Cu}^+ - 1\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$ $\text{H}_2^0 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$	$\text{Cl}_2^0 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ $\text{O}_2^0 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{-2}$
$\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{H}_2$ — восстановители	$\text{Cl}_2, \text{Fe}^{3+}, \text{O}_2$ — окислители

Здесь обратим внимание на следующее. Если в реакции участвует реально существующий ион (молекула диссоциирована), то знак заряда иона ставят справа от цифры, выражающей его величину: $\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$. Если вещество не диссоциировано, то знак степени окисления атома пишут перед ее величиной: $(\text{H})^+(\text{N}^{+5}\text{O}_3)^-$; $\text{Fe}^{+2}\text{S}^{-2}$. Отметим также, что мы рассматриваем только ОВР, происходящие в газовой фазе, в твердой фазе и в растворах в воде (и гомогенные, и гетерогенные реакции). ОВР в других растворителях здесь не рассматриваются.

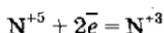
Сильные окислители обладают большим сродством к электрону и, присоединив электрон, прочно его удерживают. Соответственно, восстановитель при этом из такого окислителя получается слабый (он с трудом «расстанется» с приобретенным электроном). У окислителей средней силы сродство к электронам выражено недостаточно сильно, поэтому при присоединении к ним электронов полученные восстановители вполне способны к последующему окислению. В общем случае, *чем сильнее окислитель, тем слабее получающийся из него после присоединения электронов восстановитель; чем слабее окислитель, тем сильнее восстановитель из него получается.*

Некоторые атомы, ионы или молекулы могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от условий протекания реакции. Обычно они содержат элементы, атомы которых находятся в промежуточной (из возможных) степени окисления, которая может либо увеличиться, либо уменьшиться, в зависимости от условий (рН среды и окислительно-восстановительных способностей других реагентов). Например, в ОВР вода может терять электрон (быть восстановителем) либо присоединять электрон (быть окислителем).

Возможны случаи, когда и окислитель, и восстановитель находятся в составе одной и той же молекулы — тогда ОВР называют **внутримолекулярной**, например:



Здесь в качестве восстановителя выступает кислород (его степень окисления повышается с -2 до 0), а в качестве окислителя — азот (его степень окисления уменьшается с $+5$ до $+3$):



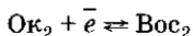
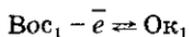
Если один и тот же элемент выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, причем в результате реакции образуются соединения, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления, то такую реакцию называют реакцией диспропорционирования (дисмутации), например:



Очень важно отметить следующее. Поскольку электроны не могут существовать в растворе в свободном состоянии (в процессе химической реакции не используется источник возникновения зарядов), то чтобы какой-либо восстановитель проявил свои свойства, в растворе должен присутствовать окислитель. При этом окислитель должен обладать большим сродством к электрону, чем окислитель — продукт окисления восстановителя.

Общее число электронов, полученных окислителем в ходе ОВР, равно числу электронов, отданных восстановителем. Иначе говоря, в процессе ОВР соблюдается **электронный баланс**.

Схематично любую ОВР можно представить схемой:



Для того чтобы ОВР протекала слева направо, необходимо, чтобы восстановитель Вос_1 был более сильным восстановителем, чем восстановитель Вос_2 , полученный из окислителя Ок_2 .

Отметим также, что нельзя говорить просто об отдельном окислителе или восстановителе, но только об окислительно-восстановительных системах (или парах): $\text{Ок}_1/\text{Вос}_1$, $\text{Ок}_2/\text{Вос}_2$. Например, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cu^{2+}/Cu и т.д.

10.2.2. Направление ОВР. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Для того чтобы определить, в каком направлении пойдет ОВР, необходимо сравнить силы той или иной окислительно-восстановительной пары (системы).

Для количественной характеристики возможности протекания ОВР используют величину окислительно-восстановительного потенциала.

Рассмотрим процессы, происходящие при контакте какого-либо металла с раствором соли этого металла.

Если металл погрузить в водный раствор, содержащий катионы этого металла, то часть катионов из кристаллической решетки металла может перейти в приповерхностный слой раствора (процесс окисления: металл теряет электроны, уходя в раствор в виде катиона). Небольшая часть катионов из раствора, напротив, способна разряжаться и выделяться на поверхности металла (процесс восстановления). В результате на металле возникает избыточный положительный или отрицательный заряд (в зависимости от того, какой из противоположно направленных процессов преобладает). Раствор у поверхности металла получает противоположный по знаку заряд — на поверхности раздела металл — раствор возникает разность электростатических потенциалов (электродный потенциал). Эта разность потенциалов между металлом и раствором (аналогично — для неметалла) определяется способностью вещества переходить в раствор в виде ионов и, следовательно, может служить количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности иона и соответствующего ему вещества.

Однако непосредственно измерить разность потенциалов между металлом и раствором невозможно. С другой стороны, легко измерить разность потенциалов между двумя такими системами, объединив их в гальванический элемент.

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой окислительно-восстановительную пару (окисленную и восстановленную форму данного элемента или иона). В гальваническом элементе электроны от восстановителя к окислителю переходят по внешней цепи, совершая при этом электрическую работу. Электродвижущую силу во внешней цепи можно зарегистрировать с помощью вольтметра.

Для того чтобы сравнить между собой окислительные потенциалы различных пар, принято определять окислительные потенциалы каждой пары по отношению к одной и той же стандартной паре — по отношению к нормальному водородному

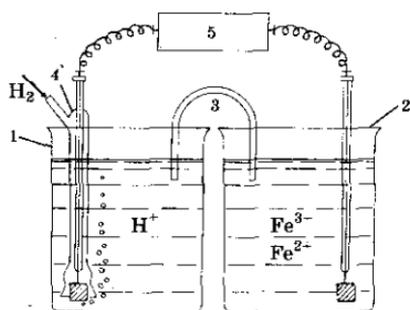


Рис. 24. Схема прибора для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

нормальными (стандартными) окислительно-восстановительными потенциалами и обозначают $E^0(\text{В})$.

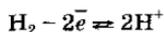
Устройство стандартного водородного электрода представлено на рис. 24 (слева). Платиновый электрод, покрытый слоем мелкодисперсной платины («платиновая чернь»), погружают в раствор H_2SO_4 (концентрация H^+ 1 моль/л) в сосуде 1. В раствор по трубке пропускают газообразный водород, который адсорбируется платиной.

При определении стандартного потенциала какой-либо пары (например, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ее комбинируют со стандартным однородным электродом в гальванический элемент (рис. 24).

Потенциал стандартного водородного электрода условно принимают равным нулю.

В сосуд 2 помещают смесь равных объемов растворов FeCl_2 и FeCl_3 (в равных молярных концентрациях) и погружают в нее платиновый электрод. Оба электрода соединяют проводником с включенным в цепь вольтметром, а сосуды соединяют между собой «электролитическим ключом» — U-образной трубкой с раствором KCl (для движения ионов между сосудами).

Отрицательным полюсом такого элемента является водородный электрод, на нем происходит реакция¹:



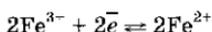
1 Адсорбируясь на платине, газообразный водород переходит в атомарное состояние:



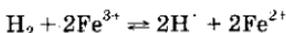
Атомарный водород находится в состоянии динамического равновесия с ионами водорода в растворе:



Положительным полюсом гальванического элемента является платиновый электрод. На нем электроны, которые перетекают по проводнику с водородного электрода, присоединяются к иону Fe^{3+} :



Общее уравнение реакции получают при сложении уравнений полуреакций:



Электродвижущая сила этого элемента равна разности стандартных потенциалов обеих пар:

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = +0,77 \text{ В.}$$

а так как $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, то $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$

Знак «плюс» показывает, что данная пара выступает как окислитель по отношению к водороду.

Величина стандартного потенциала для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является мерой способности Fe^{3+} -ионов отнимать электроны от молекулы H_2 .

Аналогично стандартные потенциалы получены практически для всех металлов и большинства неметаллов. Величины стандартных потенциалов различных пар приведены в Таблице 7.

Возрастание величин стандартных потенциалов соответствует увеличению силы окислителей и уменьшению силы восстановителей. Самым сильным из всех окислителей является фтор F_2 ($E^0 = +2,87 \text{ В}$). Ионы F^- практически не обладают восстановительными свойствами, т.к. не существует окислителя, способного отнять у них электроны.

Наиболее сильными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы.

Если в системе присутствуют две окислительно-восстановительные пары, то более сильный из двух окислителей отнимает электроны у более сильного восстановителя; при этом образуются более слабые восстановитель и окислитель.

Пользуясь таблицей стандартных потенциалов, можно предвидеть направление течения различных ОВР, разумеется, при проведении реакций в стандартных условиях. Например, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ может окислять все стоящие ниже него в таблице восстановители, например Br^- , Fe^{2+} , Cu , SO_3^{2-} , S^{2-} и т.д.

Однако $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0 = +1,33 \text{ В}$) не может окислить Mn^{2+} до MnO_4^- ($-1,51 \text{ В}$) и Cl^- до Cl_2 (поскольку пара $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ имеет такой

Таблица 7. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) при 25°C.

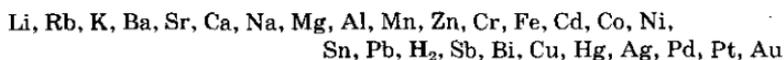
Полуреакции	E^0 , В
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + 2H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13

Полуреакции	$E^0, \text{В}$
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,45
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,71
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,05
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,34
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Rb}$	-2,99
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,02

же стандартный потенциал (1,36 В), как и пара $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$. Наоборот, Cr^{3+} способен восстановить MnO_4^- до Mn^{2+} . Чтобы окислить Mn^{2+} до MnO_4^- , нужен еще более сильный окислитель, например, оксид свинца (IV) ($E^0 = 1,46 \text{ В}$) или пероксид водорода в кислой среде ($E^0 = 1,77 \text{ В}$).

Таким образом, на возможность протекания ОВР указывает положительное значение разности стандартных окислительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

Ряд металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образует так называемый электрохимический ряд напряжений металлов, который характеризует химические свойства металлов:



- Чем больше по абсолютной величине отрицательный электродный потенциал металла, тем выше его восстанавливающая способность.
- Все металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (имеющие отрицательные электродные потенциалы), способны вытеснять его из растворов кислот.
- Каждый металл способен вытеснять из растворов солей металлы, стоящие после него в ряду напряжений (правее). *Исключение* составляют щелочные и щелочноземельные металлы. Из-за своего активного взаимодействия с водой они не восстанавливают ионы других металлов из растворов солей.

Следует отметить, что, хотя Rb и K проявляют более высокую химическую активность, чем Li (их атомные радиусы больше), в ряду напряжений Li стоит левее, чем они, открывая ряд. Это связано с тем, что энергия гидратации ионов лития очень высока (самая высокая из ионов всех щелочных металлов).

Опираясь на данные таблицы стандартных электродных потенциалов, рассмотрим группы типичных окислителей и восстановителей.

10.2.3. Окислители

Окислителями могут быть атомы, или молекулы, или ионы, если они содержат атомы элементов в высших и промежуточных степенях окисления.

Типичными окислителями являются простые вещества, атомам которых для завершения валентного уровня не хватает одного, двух или трех электронов. Поэтому в периодах окислительная способность элементов увеличивается, а самые сильные окислители расположены в главных подгруппах VI и VII групп периодической таблицы. В главных подгруппах окислительные свойства падают с увеличением атомных радиусов. Следовательно, самым сильным окислителем из простых веществ является фтор.

Очень сильными окислителями (см. Таблицу 8) являются ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в высшей степени окисления — металлов: Mn^{+7} в MnO_4^- , Cr^{+6} в $Cr_2O_7^{2-}$, и неметаллов: N^{+5} в NO_3^- , S^{+6} в конц. H_2SO_4 .

Окислительные свойства могут проявлять ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в промежуточных степенях окисления, при этом чем ниже степень окисления, тем слабее окислитель.

Катионы являются окислителями, если они присоединяют электроны в условиях реакции. Это могут быть катионы металлов (особенно в высших степенях окисления, например, Fe^{3+} , Cu^{2+}) или H^+ .

Данные по важнейшим окислителям сведены в Таблицу 8.

10.2.4. Восстановители

Свойства восстановителей могут проявлять нейтральные атомы (металлы и неметаллы с невысокой электроотрицательностью), катионы металлов в низшей степени окисления, анионы неметаллов, а также ионы и молекулы, имеющие в составе атомы элементов в промежуточной степени окисления.

Типичными восстановителями являются элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне электронной оболочки один, два или три атома. В большинстве случаев чем слабее связь между ядром атома и его валентными электронами, тем выше его восстановительная активность. Поэтому в главных подгруппах с увеличением атомного радиуса восстановительные свойства элементов усиливаются. В периодах восстановительные свойства простых веществ понижаются с увеличением числа электронов на внешнем уровне электронной оболочки. Следовательно, из простых веществ лучшими восстановителями являются Fr и Cs , и вообще щелочные металлы. Сильными восстановителями являются также Fe , Al и Zn .

Неметаллы (C , B , H_2) также проявляют свойства восстановителей. Анионы неметаллов (кислотные остатки бескислородных кислот) могут проявлять высокую восстановительную способность. Это связано с тем, что они могут отдать не только электроны, обуславливающие отрицательный заряд анионов, но и собственные валентные электроны. Очевидно, что чем сильнее выражены окислительные свойства неметалла, тем слабее восстановительные свойства его аниона. Верно и обратное: чем слабее неметалл как окислитель, тем сильнее восстановительные свойства его аниона.

С увеличением атомных радиусов восстановительные свойства анионов неметаллов возрастают: среди галогенид-ионов самым сильным восстановителем является I^- , а самым слабым — F^- (т.е. F^- вообще не проявляет себя как восстановитель в химических реакциях).

Восстановителями могут быть также металлы в низшей степени окисления и молекулы и ионы, в состав которых входят атомы элементов в промежуточной степени окисления.

Важнейшие восстановители перечислены в Таблице 9.

Таблица 8. Окислители.

1. Галогены (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂)	$\text{Hal}_2^0 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hal}$
2. Кислород O ₂	$\text{O}_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ H ₂ O
3. Пероксид кислорода, H ₂ O ₂	$2\text{O}^{-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$ H ₂ O ₂ H ₂ O
4. Перманганат калия, KMnO ₄	$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ — кислая среда MnO ₄ ⁻
	$\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ — нейтральная среда MnO ₄ ⁻ MnO ₂
	$\text{Mn}^{+7} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ — сильнощелочная среда MnO ₄ ⁻ MnO ₄ ²⁻
5. Оксид марганца (IV), MnO ₂	$\text{Mn}^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ MnO ₂
6. Концентрированная серная кислота, H ₂ SO ₄	с неметаллами и тяжелыми металлами $\text{S}^{+6} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ SO ₄ ²⁻ SO ₂
	с активными металлами $\text{S}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$ SO ₄ ²⁻ $\text{S}^{+6} + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{-2}$ SO ₄ ²⁻ H ₂ S
7. Азотная кислота, HNO ₃	с активными металлами $\text{N}^{+5} + 8\bar{e} \rightarrow \text{N}^{3-}$ HNO ₃ (разб.) NH ₃ , (NH ₄ ⁺) $\text{N}^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$ HNO ₃ (конц.) NO
	с тяжелыми металлами $\text{N}^{+5} + 3\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$ HNO ₃ (разб.) NO $\text{N}^{+5} + \bar{e} \rightarrow \text{N}^{+4}$ (и с неметаллами) HNO ₃ (конц.) N ₂ O
8. Хромат калия K ₂ CrO ₄ , дихромат калия K ₂ Cr ₂ O ₇	$\text{Cr}^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ CrO ₄ ²⁻ — в щелочной среде Cr ₂ O ₇ ²⁻ — в кислой среде
9. Катионы металлов, H ⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0 \downarrow$ $2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0 \uparrow$

Таблица 9. Восстановители.

1. Металлы	$\text{Na}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^+$ $\text{Al}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}$
2. Катионы металлов в низших и промежуточной степени окисления	$\text{Cu}^+ - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ CrO_4^{2-} — в щелочной среде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — в кислой среде
3. Водород, H_2	$\text{H}_2^0 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$
4. Углерод, C	$\text{C}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{C}^{+2}$ $\text{CO}_2 \uparrow$ $\text{C}^0 - 4\bar{e} \rightarrow \text{C}^{+4}$ $\text{CO}_2 \uparrow$
5. Сульфит натрия, Na_2SO_3 , бисульфит натрия, NaHSO_3	$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$ SO_3^{2-} SO_4^{2-}
6. Оксид углерода (II), CO	$\text{C}^{+2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{C}^{+4}$ $\text{CO} \uparrow$ $\text{CO}_2 \uparrow$
7. Бескислородные кислоты, HNaI	$2\text{Hal}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Hal}_2 \uparrow$
8. Сероводород, H_2S	$\text{S}^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0 \downarrow$
9. Пероксид водорода, H_2O_2	$2\text{O}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$
10. Аммиак, NH_3	$\text{N}^{-3} - 5\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+2}$ NH_3 NO
11. Азотистая кислота, HNO_2	$\text{N}^{+3} - 2\bar{e} \rightarrow \text{N}^{+5}$ NO_2^- NO_3^-

10.2.5. Составление уравнений ОВР

Для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях ОВР используют либо метод электронного баланса, либо метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса). Рассмотрим их на примерах.

Метод электронного баланса

Этот метод основан на том факте, что число электронов, отданных восстановителем в ходе ОВР, равно числу электронов, полученных окислителем. Использование этого метода наиболее целе-

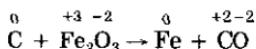
сообразно, если реагенты — газообразные или твердые вещества. Для расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР, протекающих в растворах, более удобно (и корректно) применять метод электронно-ионного баланса.

Рассмотрим, например, реакцию восстановления оксида железа (III) коксом.

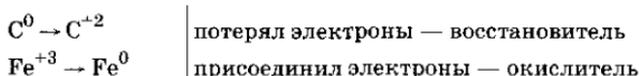
1) Схема реакции:



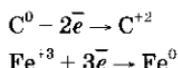
2) Расставим степени окисления всех атомов:



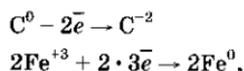
3) Найдем элементы, атомы которых меняют степень окисления в ходе ОВР; найдем среди них окислитель и восстановитель:



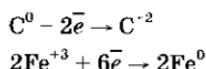
4) Запишем соответствующие электронные уравнения:



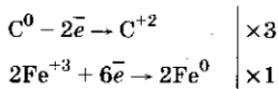
5) С учетом числа атомов



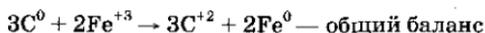
значит,



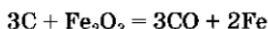
6) Найдем наименьшее общее кратное для числа отданных и полученных электронов, чтобы уравнять их количество: для 2 и 6 это 6, значит,



7) Умножив электронные уравнения полуреакций на соответствующие коэффициенты, сложим их:



8) Расставим полученные коэффициенты в исходную схему реакции, учитывая число атомов в молекулах:



9) Обязательно проверим общее количество каждого элемента в обеих частях уравнения:

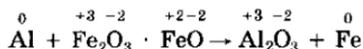


Значит, коэффициенты подобраны верно.

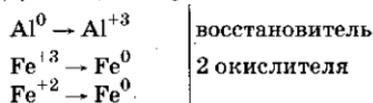
Рассмотрим более сложный случай восстановления железной окалины алюминием:



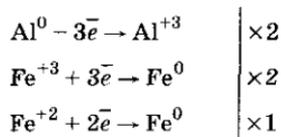
В железной окалинке ($Fe_3O_4 = Fe_2O_3 \cdot FeO$) железо находится в двух разных степенях окисления. С учетом этого расставим степени окисления атомов всех элементов, участвующих в ОВР:



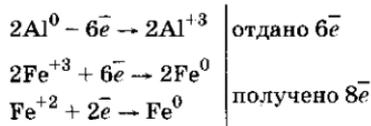
Далее действуем по обычной схеме:



При дальнейших действиях учитываем наличие *двух* окислителей:

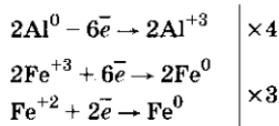


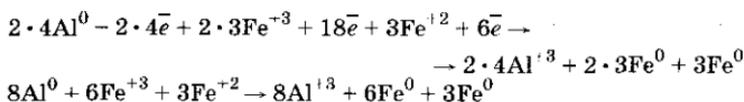
Учитывая количество атомов:



Наименьшее общее кратное 24, значит, коэффициенты:

$$24:6 = 4 \quad 24:8 = 3$$





С учетом количества атомов в молекулах получаем:



Проверим общее число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения:

в левой части			в правой части		
Al	Fe	O	Al	O	Fe
8	9	12	8	12	9

Коэффициенты расставлены верно.

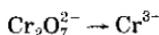
Метод электронно-ионного баланса

Этот метод учитывает наличие в растворах реально существующих ионов и малодиссоциированных веществ. При подборе стехиометрических коэффициентов уравнений ОВР этим методом необходимо учитывать кислотность среды, в которой протекает ОВР, т.е. наличие ионов H^+ и молекул H_2O (среда кислая) или ионов OH^- и молекул H_2O (среда щелочная).

В качестве примера напомним уравнение и расставим коэффициенты в реакции бромида калия с дихроматом калия в кислой среде.

Для решения поставленной задачи необходимо выявить в ОВР окислитель и восстановитель и написать уравнения полуреакций:

- 1) В кислой среде дихромат-ион восстанавливается до иона Cr^{+3} (см. Таблицу 7):



- 2) Уравняем число атомов каждого элемента в обеих частях, учитывая, что в растворе имеются ионы H^+ (среда кислая). Это позволяет уравнивать атомы кислорода в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ атомами кислорода в молекуле H_2O , а атомы водорода воды, в свою очередь, можно уравнивать протонами:



$$(-2) + 14 = +12 \quad +6$$

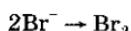
- 3) Уравняем заряды в обеих частях схемы:



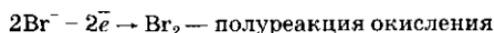
4) Бромид-ион окисляется до свободного брома (см. Таблицу 7):



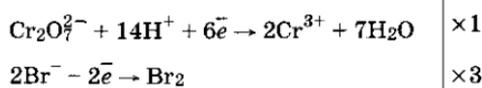
5) Уравняем число атомов:



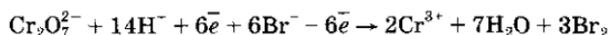
6) Уравняем заряды:



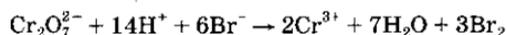
Итак, мы получим уравнения полуреакций:



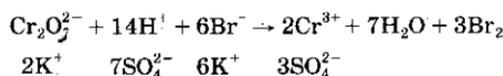
7) Сложим уравнения почленно, учитывая, что число отданных электронов должно быть равно числу принятых электронов; уравновесим их, используя правило наименьшего общего кратного (в данном случае оно равно 6):



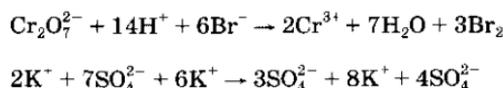
8) Мы получили уравнение ОВР в ионном виде:



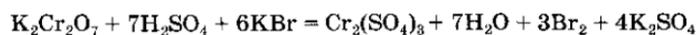
9) Для того чтобы написать уравнение ОВР в полном виде, нужно подобрать к ионам соответствующие противоионы. Для этого нужно выбрать кислоту, с помощью которой достигается кислая среда реакции. Обычно это разбавленная H_2SO_4 , т.к. это достаточно сильная кислота, не проявляющая окислительно-восстановительных свойств. Итак, подберем всем ионам соответствующие противоионы, исходя из наличия в реакционной среде анионов SO_4^{2-} :



10) Чтобы уравновесить количество противоионов, добавим в правую часть 8 ионов K^+ и 4 иона SO_4^{2-} ; получим:



11) Суммируем эти уравнения и получаем полное уравнение ОВР между дихроматом и бромидом калия в кислой среде:



Когда полное уравнение ОВР записано, необходимо проверить, чтобы количество атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения совпадало.

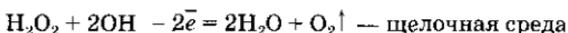
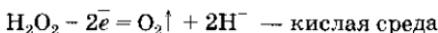
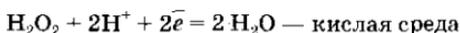
Если ОВР проходит в щелочной среде, для уравнивания количества атомов водорода и кислорода в уравнениях полуреакций используют атомы этих элементов в составе гидроксил-ионов и молекул воды (OH^- и H_2O), а щелочную среду создают добавлением раствора NaOH .

Очевидно, что метод электронно-ионного баланса более удобен и универсален, чем метод электронного баланса, поскольку не требует знания степеней окисления атомов, учитывает влияние среды и несет больший химический смысл, если ОВР проходит в растворе, т.к. учитывает существование реально существующих в растворе частиц — атомов, ионов и молекул.

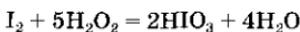
При составлении уравнений ОВР необходимо учитывать, что характер (кислотность) среды может оказывать очень сильное воздействие на течение ОВР и на продукты ее.

Действительно, если, например, перманганат-ион в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , то в нейтральной среде он восстанавливается уже до MnO_2 , а в щелочной среде восстановление идет только до иона MnO_4^{2-} , т.е. в щелочной среде Mn способен принять только один электрон, восстанавливаясь от степени окисления $\text{Mn}(+7)$ до $\text{Mn}(+6)$ (см. Таблицу 8).

Очень важно учитывать, в какой среде проводится ОВР, если в ней участвует пероксид водорода H_2O_2 , который может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (из-за того, что в молекуле H_2O_2 атом кислорода находится в промежуточной нетипичной степени окисления $\text{O}(-1)$):



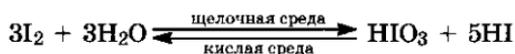
Например, в сильнокислой среде H_2O_2 окисляет иод до иодноватой кислоты:



В менее кислой среде H_2O_2 восстанавливает иодноватую кислоту:



Более того, в некоторых случаях изменение характера среды может привести к изменению направления реакции на противоположное:



На ход ОВР может оказывать влияние также температура и концентрация реагентов. Например, реакция диспропорционирования хлора в концентрированном растворе при нагревании описывается уравнением:



а в холодном разбавленном растворе:



11

Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения. Теплота образования химических соединений из простых веществ. Закон Гесса и его следствия

При протекании любых химических реакций (по определению) происходит разрыв одних химических связей и образование других. Поскольку чрезвычайно маловероятно, что суммарные энергии всех разорванных и всех образованных связей окажутся равными, то практически все реакции проходят с выделением или поглощением энергии. Энергия может выделяться или поглощаться в виде звуковых волн, света, работы расширения и сжатия и т.п. Однако в большинстве случаев она выделяется или поглощается в виде тепла.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, который выражается равенством:

$$Q = \Delta U + A.$$

Это означает, что если к системе (веществу или совокупности веществ) подводится теплота (Q), то в общем случае она расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение работы A .

Внутренняя энергия системы — это общий запас энергии системы (кинетическая и потенциальная энергия составляющих систему частиц — молекул, атомов, электронов, внутренняя энергия и т.д.), т.е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

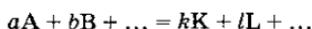
Работа (A) — это работа против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т.д.).

Если система переходит из состояния 1 (объем системы V_1) в состояние 2 (объем V_2) под действием внешнего давления, то в изобарном процессе ($p = \text{const}$) работа системы

$$A = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V,$$

где ΔV — изменение объема системы.

Рассмотрим систему, в которой осуществляется химическая реакция:



Изменение объема такой системы ΔV будет равно разности между суммарными объемами продуктов реакции и реагентов:

$$\Delta V = \sum V_{\text{прод.}} - \sum V_{\text{реаг.}} = (kV_k + lV_l + \dots) - (aV_a + bV_b + \dots),$$

где V_i — мольные объемы веществ.

При постоянном внешнем давлении закон сохранения энергии выражается равенством:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Выражение в скобках — сумму внутренней энергии системы и произведение объема вещества на внешнее давление — называют **энтальпией (H)**:

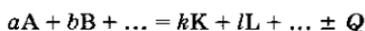
$$H = U + p \cdot V$$

Так же как температура, объем, давление, внутренняя энергия, энтальпия является характеристикой состояния системы, однако научное и практическое значение имеет не абсолютное значение энтальпии системы (ее значение невозможно измерить), но изменение энтальпии в ходе процесса (в нашем случае — в ходе химической реакции):

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Химические реакции протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты.

Реакции, в которых выделяется тепло, называются **экзотермическими**, реакции, в которых оно поглощается, — **эндотермическими**. Количество выделенного или поглощенного в ходе реакции тепла называется тепловым эффектом химической реакции и обозначается обычно символом Q . Эта величина может быть измерена на опыте, а уравнение соответствующей химической реакции записано в виде:



Знак, стоящий перед величиной теплового эффекта, показывает, выделяется тепло (+) или поглощается (-). Такая форма записи называется **термохимическим уравнением**.

Термохимическое уравнение — это химическое уравнение, в котором указан тепловой эффект реакции при постоянных температуре и давлении (ΔH).

Величина Q в таком уравнении указывается для того количества реагентов, которое указано стехиометрическими коэффициентами. В термохимических уравнениях часто используют дробные коэффициенты, чтобы хотя бы один из реагентов имел коэффициент 1.

В случае, когда в ходе реакции меняется объем (например, при выделении или поглощении газов) тепловой эффект зависит от того, проводится ли реакция при постоянном объеме или постоянном давлении (то есть от того, совершается работа или нет). Поэтому для общности тепловые эффекты указываются для реакций при постоянном объеме. При этом тепловой эффект реакции совпадает по величине и противоположен по знаку разнице энтальпии (ΔH) продуктов реакции и исходных веществ.

$$Q = -\Delta H$$

Энтальпия H — это функция состояния веществ, то есть определенное его свойство, постоянное для одного количества одного и того же вещества при одних и тех же условиях. Она является мерой внутренней энергии вещества при постоянном объеме. Соответственно изменение энтальпии в реакции является численной характеристикой разницы внутренней энергии продуктов реакции и исходных веществ.

При экзотермических реакциях (тепло выделяется) ΔH отрицательно, при эндотермических — положительно. С использованием величины изменения энтальпии термохимические уравнения записываются следующим образом:



В справочных таблицах приводится энтальпия образования веществ при стандартных условиях ($T = 298\text{K}$, $p = 10^5 \text{ Па}$, т.е. 25°C , 1 атм).

Энтальпией образования вещества называется изменение энтальпии при реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ в их самых стабильных аллотропных модификациях при стандартных условиях.

Из этого определения следует, что энтальпия образования простых веществ (в наиболее стабильных аллотропных модификациях) всегда равна нулю.

При написании термохимических уравнений всегда указывается агрегатное состояние вещества, поскольку энтальпия образования одного и того же вещества различна для различных его агрегатных состояний. Так, для образования воды:



Зная энтальпию образования (или теплоту образования) исходных и конечных веществ в химической реакции, можно определить изменение энтальпии (тепловой эффект) для нее. Для этого

используется главный закон термохимии — закон Гесса, сформулированный русским ученым Г.И.Гессом в 1840г.

Тепловой эффект химической реакции зависит от состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути реакции и ее промежуточных стадий.

Рассмотрим для примера реакцию образования углекислого газа. Можно окислить графит кислородом:



А можно сначала получить из графита алмаз, а потом окислить его



Закон Гесса утверждает, что поскольку исходные и конечные вещества в реакции (1) и в последовательности реакций (2) и (3) одинаковы и находятся в одинаковом состоянии, то:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Это очень важно для тех случаев, когда прямое измерение теплоты реакции невозможно. Так, очень сложно определить изменение энтальпии реакции (2), поскольку она проходит при огромных температуре и давлении, но довольно просто для первой ($\Delta H_1 = -393,0$ кДж/моль) и третьей ($\Delta H_3 = -394,9$ кДж/моль). Тогда по закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,0 \text{ кДж/моль} - (-394,9 \text{ кДж/моль}) = \\ &= 1,9 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Для такого рода расчетов удобно пользоваться очевидным следствием закона Гесса (иногда именно его называют законом Гесса, что неверно):

Тепловой эффект химической реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ (суммирование проводится с учетом стехиометрических коэффициентов).

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum_j n_j \Delta H_j - \sum_i n_i \Delta H_i,$$

где ΔH_j — энтальпия образования продуктов реакции, ΔH_i — энтальпия образования исходных веществ, n_j и n_i — соответственно их стехиометрические коэффициенты.

Таблица 10. Энтальпия образования при 25 °С (298 К)

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$ (кДж/моль)	Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$ (кДж/моль)
O ₂ (г)	0	N ₂ O ₅ (г)	13,3
O ₃ (г)	141,8	NH ₃ (г)	-45,9
H ₂ O(г)	-241,8	CO(г)	-110,5
H ₂ O(ж)	-285,8	CO ₂ (г)	-393,5
F ₂ (г)	0	CH ₄ (г)	-74,6
Cl ₂ (г)	0	C ₂ H ₄ (г)	52,4
Br ₂ (ж)	0	C ₂ H ₂ (г)	227,4
Br ₂ (г)	30,9	C(графит)	0
I ₂ (кр)	0	C(алмаз)	1,9
I ₂ (г)	62,4	C ₂ H ₆ (г)	-84,0
HF(г)	-273,3	CF ₄ (г)	-933,2
HCl(г)	-92,3	CCl ₄ (г)	-95,6
HBr(г)	-36,4	SiF ₄ (г)	-1615,0
HI(г)	26,4	SiCl ₄ (г)	-662,2
SO ₂ (г)	-296,8	Al ₂ O ₃ (кр)	-1675,7
SO ₃ (г)	-395,9	CaO(кр)	-635,1
H ₂ S(г)	-20,6	CaCO ₃ (кр)	-1206,6
NO(г)	91,3	Ca(OH) ₂ (кр)	-985,9
N ₂ O(г)	81,6	NaCl(кр)	-411,3
NO ₂ (г)	33,9	KCl(кр)	-436,5

Для изучения свойств органических соединений очень важно второе следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_{c,i}$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции ($\Delta H_{c,j}$):

$$Q = \sum_j n_j \Delta H_{c,j} - \sum_i n_i \Delta H_{c,i}$$

где Q — тепловой эффект реакции.

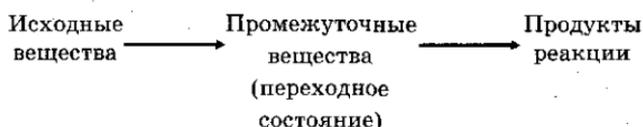
Теплота (энтальпия) сгорания — это тепловой эффект сгорания 1 моля вещества (в органической химии — обычно до CO₂(г) и H₂O(ж)).

Стандартная энтальпия (при стандартных условиях, ΔH°) образования некоторых веществ приведена в Таблице 10.

12

Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции. Зависимость гомогенных реакций от концентраций. Константа скорости химической реакции. Энергия активации

Любое химическое превращение можно описать схемой:



Раздел химии, который изучает изменения химических процессов, происходящие во времени, называется **химической кинетикой**. Предметом изучения в химической кинетике являются скорости различных процессов (химических реакций, растворения, кристаллизации и т. д.), а также механизмы процессов, определяющие их скорости.

Для количественного описания химических превращений вводят понятие скорости химической реакции.

Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) за единицу времени. Концентрации обычно выражают в моль/л, а время — в зависимости от скорости реакции — в секундах, минутах и т. д.

Химические реакции могут быть **элементарными** (одностадийными) и сложными. Если реакция *элементарная*, то в системе происходит только один процесс; тогда уравнение реакции отражает ее механизм, а в ходе реакции одни вещества необратимо и полностью превращаются в другие. Однако подавляющее большинство химических реакций являются сложными. В *сложных* реакциях полученные продукты могут опять превратиться в исходные вещества — такие реакции называют *обратимыми*. Имеются химические реакции, которые протекают в несколько последовательных или параллельных стадий. Для сложных реакций запись реакции не отражает ее механизм, а большие стехиометрические коэффициенты прямо указывают на многоступенчатый механизм реакции.

Реакции могут протекать в гомогенной системе (тогда говорят о гомогенной реакции) или в гетерогенной системе (такие реакции называют гетерогенными).

Гомогенные реакции протекают в объеме фазы (это, например, реакции в газовой фазе или в растворах); скорость гомогенных реакций определяет число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема системы.

Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз: скорость гетерогенных реакций определяется числом актов взаимодействия, происходящих в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

В любом случае концентрации реагирующих веществ постоянно изменяются, и для гомогенных реакций скорость можно выразить как изменение во времени (Δt) концентрации (Δc) любого из участвующих в реакции веществ:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Если скорость реакции рассчитывают по изменению концентрации исходных веществ (а их количество в ходе реакции убывает и $\Delta c < 0$), а *скорость реакции всегда положительна*, то перед дробью ставят знак «-». Если скорость реакции рассчитывают по изменению концентрации продуктов реакции, то $\Delta c > 0$ и перед дробью ставят знак «+».

На скорость реакции влияют многие факторы, важнейшими из которых являются концентрации реагентов, температура и действие катализатора.

Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрациями участвующих в реакции веществ выражается **законом действия масс** — основным законом химической кинетики, открытым в 1864–67 г. Гульдбергом и Вааге (Норвегия).

Скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Это становится понятно, если учесть, что вероятность столкновения молекул (и, следовательно, вероятность их взаимодействия) пропорциональна концентрациям реагентов.

В общем случае (для любых, в том числе сложных реакций) закон действия масс формулируется так:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (при постоянной температуре).

Для реакции, выражаемой уравнением:



скорость реакции (v) пропорциональна концентрациям реагентов ($[A]$, $[B]$...):

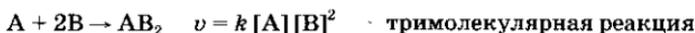
$$v = k \cdot [A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B} \cdot \dots,$$

где k — коэффициент пропорциональности, не зависящий от концентраций и называемый **константой скорости**, $\nu_A, \nu_B \dots$ — постоянные числа, их называют **показателями порядка реакции**, а их сумму ($\nu_A + \nu_B + \dots$) — **порядком реакции**. Если для элементарной реакции показатели порядка реакции по реагентам совпадают со стехиометрическими коэффициентами, то для сложных реакций величина порядка реакции может быть нулем, целым или дробным числом и определяется экспериментально.

Со скоростью химической реакции связано также понятие **молекулярности реакции**, т.е. числа молекул, принимающих участие в элементарном акте химической реакции. В зависимости от числа таких молекул различают моно-, би- и (редко) тримолекулярные реакции.

Более высокая молекулярность реакции встречается крайне редко, т.к. вероятность одновременного столкновения молекул нескольких видов ничтожно мала.

Для элементарных реакций различной молекулярности:



Совсем не каждое столкновение молекул приводит к образованию нового вещества, т.е. любого столкновения молекул недостаточно для того, чтобы произошла химическая реакция.

Однако экспериментальные данные показывают, что *при повышении температуры на каждые 10°С скорость гомогенной реакции возрастает в 2–4 раза (правило Вант-Гоффа, 1884 г.)*, это правило выражается соотношением:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , а γ — коэффициент, равный 2–4.

Шведский ученый С.Аррениус установил, что увеличение температуры приводит к увеличению количества активных (всту-

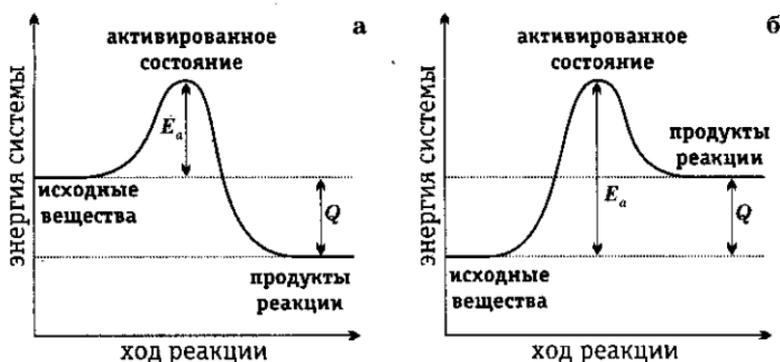


Рис. 25. Изменение энергии в ходе химической реакции: а — экзотермическая реакция, б — эндотермическая реакция.

пающих в реакцию) молекул, и предложил (1889 г.) уравнение, связывающее константу скорости реакции и температуру:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель (фактор частоты эффективных столкновений молекул), E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — температура.

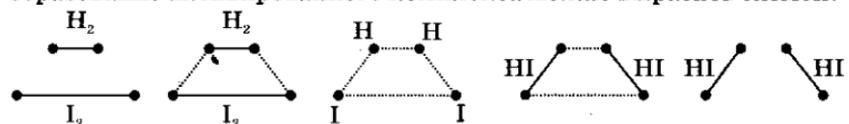
Энергия активации — это средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы для осуществления химического превращения.

Для объяснения возможности протекания химической реакции предложена **теория переходного состояния**. Предполагается, что при соударении частиц в их строении происходят определенные изменения и образуется неустойчивое промежуточное соединение — так называемый **активированный комплекс** (время его жизни $\sim 10^{-13}$ сек). Разность между энергией активированного комплекса и средней энергией исходных частиц и есть энергия активации.

Обычно ее обозначают E_a и выражают в кДж/моль. Например, для реакции:



образование активированного комплекса можно выразить схемой:



Для одностадийных химических реакций применение энергии можно выразить схемой, представленной на рис. 25.

Энергия активации — это своеобразный «энергетический барьер», разделяющий исходное и конечное состояние системы, а вершина энергетического барьера — состояние активированного комплекса с характерной для него энергией (E_a). Теплота реакции (Q) — разность энергий начальных и конечных продуктов — в одном случае (а) выделяется, в другом (б) — поглощается и не зависит от энергии активации.

Понизить энергию активации (и соответственно повысить скорость реакции) позволяет применение катализаторов.

13

Явление катализа. Катализаторы. Представление о механизмах гомогенного и гетерогенного катализа

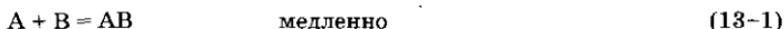
Для большинства химических процессов немаловажную роль играет скорость их протекания. Одним из широко применяемых методов управления скоростью химической реакции является использование катализаторов. Катализаторами называют вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но в результате реакции не расходуются. «Отрицательные катализаторы» — вещества, которые понижают скорость химической реакции, но в процессе реакции не расходуются, — называют ингибиторами. Сам процесс влияния катализатора на скорость химической реакции называют катализом.

В зависимости от того, в одинаковых или различных агрегатных состояниях находятся катализатор и реагирующие вещества, различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор находится в том же агрегатном состоянии, что и реагенты. Если катализатор находится в другом агрегатном состоянии, чем реагенты, то это гетерогенный катализ. Примером гетерогенного катализа является гидрогенизация непредельных жиров на никелевом катализаторе в процессе получения маргарина.

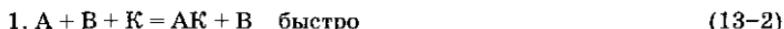
Какие вещества используют в качестве катализаторов? В гомогенном катализе это кислоты, основания, соли, особенно соли переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.). При гетерогенном катализе в качестве катализаторов чаще всего используют переходные металлы и их оксиды.

Причины изменения скорости химической реакции в присутствии катализатора обычно связывают с предположением, что в этом случае реакция проходит по принципиально иному механизму, чем в отсутствие катализатора. Для многих реакций экспериментально было подтверждено образование в процессе реакции промежуточных продуктов с участием катализатора. Катализатор (обозначим его К) очень быстро вступает во взаимодействие с одним из реагентов (обозначим его А) с образованием неустойчивого и химически активного промежуточного соединения АК, которое в свою очередь вступает во взаимодействие с реагентом В

с образованием конечного продукта АВ. Катализатор при этом выделяется в чистом виде. В результате вместо медленного одностадийного процесса



мы имеем быстрый двухстадийный:



суммарно:



Реакции, протекающие с участием катализатора, характеризуются меньшими энергиями активации, чем энергия активации некатализируемой реакции.

Изменение энергии реакционной системы катализируемой и некатализируемой реакции представлено на рис. 26.

Из рисунка видно, что увеличение скорости реакции в присутствии катализатора достигается за счет уменьшения энергии активации процесса, причем наиболее медленная стадия (с большей E_a) определяет скорость процесса в целом.

Чем значительнее снижение энергии активации ($\Delta E_{\text{кат}}$), тем активнее катализатор. Например, для реакции $2HI = H_2 + I_2$ энергия активации без катализатора составляет 184 кДж, в присутствии в качестве катализатора золота $E_a = 105$ кДж, а платины — $E_a = 69$ кДж.

Механизм гетерогенного катализа более сложен, т.к. он включает несколько стадий, в том числе диффузию исходных веществ

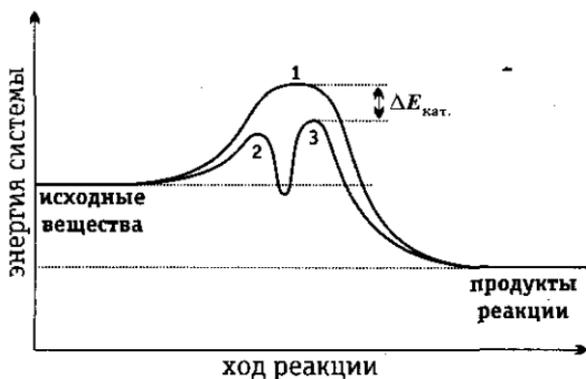


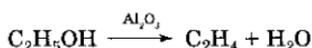
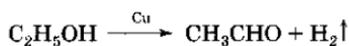
Рис. 26. Влияние катализатора на протекание реакции при гомогенном катализе. 1 — активированное состояние в реакции без катализатора; 2, 3 — активированные состояния двух стадий катализируемой реакции.

к поверхности катализатора и адсорбцию (поглощение) частиц его поверхностью. Электронная структура адсорбированных молекул изменяется, связь между атомами адсорбированных молекул ослабляется, а расстояние между ними вследствие адсорбции уменьшается. Соответственно активационный барьер понижается, частицы реагируют между собой, а затем продукты реакции диффундируют с поверхности катализатора. Это очень упрощенное объяснение действия гетерогенного катализатора, на самом деле механизм катализа гораздо сложнее.

Из приведенной схемы видно, что хотя катализатор и принимает участие в процессе реакции и существенным образом изменяет ее механизм, но в результате реакции его состав и количество остаются без изменений. Однако действие катализатора не может быть бесконечным, что можно было бы предположить на основании приведенной теоретической схемы. Существует целый ряд веществ, называемых **каталитическими ядами**, наличие которых даже в малых количествах на несколько порядков снижает или полностью подавляет активность катализатора. Действие каталитических ядов — уничтожение активности катализатора — называют **каталитическим отравлением**.

Некоторые вещества усиливают действие катализаторов, сами катализаторами не являясь. Такие вещества называют **промоторами** (например, небольшая добавка щелочных металлов резко повышает действие V_2O_5 как катализатора в процессе окисления SO_2 в SO_3).

Важным свойством катализаторов является **избирательность** их действия. Это означает, что, применяя разные катализаторы, можно из одних и тех же реагентов получить разные продукты реакции. Например, в присутствии меди при $200-250^\circ C$ происходит дегидрирование этилового спирта, а на оксиде алюминия при $350-360^\circ C$ происходит его дегидратация:



Явление катализа широко используют при промышленном производстве аммиака, серной кислоты, синтетического спирта (этилового и метилового), при получении полимеров, при переработке нефти и природного газа.

Огромную роль в биохимических процессах, происходящих в живых организмах, играют биологические катализаторы — **ферменты**.

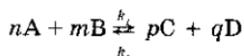
14

Обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение химического равновесия под действием температуры и давления. Принцип Ле Шателье

14.1. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие

Мы уже говорили о том, что в химической реакции исходные вещества не всегда полностью превращаются в продукты реакции. В подавляющем большинстве случаев реакции, начиная идти в одном направлении, затем идут одновременно в двух направлениях за счет взаимодействия продуктов реакции с образованием исходных веществ.

Химические реакции, протекающие одновременно в обоих противоположных направлениях, называют **обратимыми**. При записи обратимых реакций вместо знака равенства обычно пользуются стрелками, например:



Реакцию, протекающую слева направо, называют **прямой**, а реакцию, протекающую справа налево, называют **обратной**. Скорость прямой реакции характеризуется константой скорости прямой реакции k_1 ($k_{\text{прям.}}$), а скорость обратной — константой скорости обратной реакции k_2 ($k_{\text{обр.}}$).

В начале реакции скорость прямой реакции гораздо больше скорости обратной реакции, однако с увеличением концентрации продуктов реакции скорость обратной реакции увеличивается до тех пор, пока при равенстве скоростей прямой и обратной реакции не устанавливается **химическое равновесие**.

Химическое равновесие характеризуется **константой равновесия**. Поскольку при равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции:

$$v_1 = k_1[A]^n \cdot [B]^m$$

$$v_2 = k_2[C]^p \cdot [D]^q$$

и $v_1 = v_2$, то

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[C]^p[D]^q$$

или

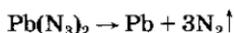
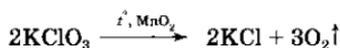
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m}$$

При постоянных внешних условиях k_1 и k_2 — величины постоянные, следовательно, постоянно их отношение (K). Здесь K — константа равновесия — отношение констант прямой и обратной реакции. Следует отметить, что в математическом выражении константы равновесия участвуют равновесные концентрации реагирующих веществ¹, а показатели степени равны стехиометрическим коэффициентам равновесной реакции.

Численное значение константы равновесия характеризует положение равновесия при данных внешних условиях и не меняется с изменением концентрации реагирующих веществ.

Отметим, что подавляющее большинство реакций являются обратимыми. Теоретически все реакции можно считать обратимыми, т.к. теоретически для необратимых реакций можно подобрать условия, когда они протекают обратимо.

Необратимыми считают те реакции, продукты которых удаляются из сферы реакции, однако в большинстве случаев речь идет о практически необратимых реакциях. Совершенно необратимых реакций сравнительно мало; это, например, разложение бертолетовой соли и азиды свинца:



поскольку в обычных условиях проведение обратных реакций невозможно.

14.2. Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие

До сих пор мы рассматривали химическое равновесие при неизменных внешних условиях. Однако при изменении внешних условий равновесие химической реакции может смещаться в ту или иную сторону.

1 Равновесными называют концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии.

Общую формулировку влияния изменения внешних условий на положение равновесия дает принцип Ле Шателье (1884 г.), или принцип подвижного равновесия:

Если на равновесную систему производить внешнее воздействие, то положение равновесия смещается в направлении ослабления эффекта этого воздействия.

Иными словами, внешнее воздействие приводит к такому изменению соотношения прямой и обратной реакции, которое противодействует внешнему воздействию.

Рассмотрим принцип Ле Шателье в применении к трем основным факторам, влияющим на положение химического равновесия (температура, давление, концентрация реагирующих веществ).

Влияние температуры на равновесие

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса; понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону экзотермической реакции.

Например, равновесие реакции



при нагревании смещается влево, а равновесие реакции



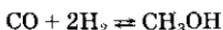
при нагревании смещается вправо.

Влияние давления на равновесие

(существенно для реакций с участием газов)

Увеличение давления смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождаемого уменьшением объема, а понижение давления сдвигает равновесие в противоположную сторону, т.е. в сторону образования веществ с большим объемом. Изменением объема негазообразных реагентов обычно пренебрегают.

Например, повышение давления сдвигает вправо равновесие реакций:



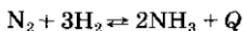
поскольку эти реакции приводят к уменьшению объемов системы.

Влияние концентраций на равновесие

При введении в систему дополнительных количеств какого-либо реагента равновесие реакции смещается в том направлении, при котором его концентрация уменьшается.

Для смещения равновесия реакции вправо (в сторону прямой реакции) продукты реакции можно удалять из зоны реакции, например, связывая их в малодиссоциирующие, малорастворимые или летучие вещества.

Классическим примером использования различных факторов, влияющих на смещение равновесия в сторону образования продуктов прямой реакции, является оптимизация условий промышленного синтеза аммиака:



подробно описанного в главе 5.3 Части II.

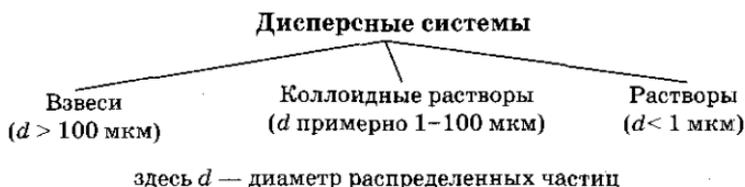
15

Дисперсные системы. Коллоидные системы. Растворы. Растворимость. Способы выражения концентрации растворов. Отличие физических свойств растворов от свойств растворителя. Твердые растворы. Сплавы

15.1 Дисперсные системы

Если какое-либо вещество (дисперсная фаза) распределено в виде очень мелких частиц в другом веществе (непрерывная фаза), то такую систему называют **дисперсной**¹.

В зависимости от размеров распределенных частиц дисперсные системы очень приблизительно делят на три группы: взвеси, коллоидные растворы, молекулярные растворы (или просто растворы):



Взвесями называют гетерогенные дисперсные системы с довольно крупными распределенными частицами, взвешенными в непрерывной фазе. Характерной особенностью взвесей является их малоустойчивость: при стоянии они расслаиваются — распределенное вещество самопроизвольно оседает вниз (или поднимается вверх, если его удельная плотность меньше, чем у непрерывной фазы).

В зависимости от агрегатного состояния распределенного вещества взвеси делят на суспензии (твердые частицы в жидкости) и эмульсии (жидкие частицы в жидкости).

Чем меньше размер дисперсной фазы, тем устойчивее взвесь. На устойчивость взвеси влияет также различие плотностей взвешенных частиц и непрерывной фазы: чем оно меньше, тем взвесь устойчивее.

Молекулярные (или истинные) растворы — это гомогенная система; в них распределенное вещество находится в виде отдель-

¹ От лат. *dispergere* — рассеивать, раздроблять.

Таблица 11. Основные виды коллоидов.

Название коллоида	Дисперсная фаза	Дисперсная среда (Непрерывная фаза)	Примеры
Аэрозоль	Жидкость	Газ	Туман, облака
	Твердое тело	Газ	Дым, копоть, пыль
Пена	Газ	Жидкость	Мыльная пена, взбитые белки, крем
Эмульсия	Жидкость	Жидкость	Кремы, молоко
Золь	Твердое тело	Жидкость	Глина в воде, краски, коллоидное золото
Твердая пена	Газ	Твердое тело	Лава, пемза, пенополиуретан
Твердый золь	Твердое тело	Твердое тело	Сплавы
Гель	Жидкость	Твердое тело	Желе

ных молекул (атомов или ионов); они никогда не расслаиваются самопроизвольно. Более подробно молекулярные растворы мы рассмотрим ниже.

Коллоидные растворы (или коллоиды) занимают промежуточное положение между взвесями и растворами. Отличительной особенностью коллоидных растворов является их способность рассеивать свет — так называемый **эффект Тиндаля** (1868 г.). Истинные растворы оптически прозрачны; частицы коллоидов достаточно велики, чтобы рассеивать свет. В результате при пропускании луча света через коллоидную систему (сосуд с коллоидным раствором, пыльную или задымленную комнату) его можно видеть, поскольку свет отражается на частицах вещества (явление **опалесценции**). Как и взвеси, коллоиды являются гетерогенными системами, их дисперсная фаза распределена в непрерывной. Часто взвеси и коллоиды объединяют в понятие дисперсные или коллоидные системы (в отличие от истинных растворов), считая взвеси грубодисперсными, а коллоиды — высокодисперсными системами. В зависимости от агрегатного состояния фаз коллоидных систем различают следующие типы коллоидов (Таблица 11).

Устойчивость коллоидных систем, как правило, обеспечивает заряд на поверхности коллоидных частиц. При нейтрализации

заряда (например, при добавлении противоиона) частицы коагулируют (слипаются) и система расслаивается.

Дисперсная система может быть *сложной*. Например, молоко содержит: 1) жир в виде эмульсии (при стоянии он поднимается вверх и получаются сливки), 2) казеин в виде коллоидного раствора, который может быть осажден подкислением системы (и получится творог), а также 3) молочный сахар (лактозу), который находится в молоке в виде истинного раствора (выделяется при испарении воды).

15.2. Растворы. Общие понятия. Образование растворов

Растворами называют гомогенные однородные системы, состоящие из двух или более компонентов. В зависимости от агрегатного состояния различают газообразные, жидкие и твердые растворы. Примером газообразных растворов является воздух, к твердым растворам относятся многие сплавы металлов. Примерами жидких растворов (вообще их огромное количество) могут служить морская и минеральная вода — растворы в воде различных солей и газов.

Растворы состоят из *растворенного вещества* (или веществ) и *растворителя*; в общем случае растворителем считают тот компонент, которого больше. Если один из компонентов раствора жидкость, а другой (другие) — газ или твердое вещество, то растворителем обычно считают жидкость.

Рассмотрим в самых общих чертах процесс растворения (образования раствора) твердого вещества в жидкости. При внесении в жидкость твердого вещества частицы его, находящиеся на поверхности, могут отрываться и переходить в растворитель, диффундируя потом по всему объему растворителя. При этом обнажаются следующие частицы кристалла, и они также могут удаляться с поверхности его; этот процесс в некоторых случаях может продолжаться до полного растворения твердого вещества в растворителе, при этом частицы растворенного вещества равномерно распределены в массе частиц (молекул) растворителя.

Что происходит с частицами растворенного вещества в растворе? Какова движущая сила процесса растворения?

Известны две основные теории растворов — *физическая* и *химическая*.

В рамках **физической теории** предполагается, что частицы растворенного вещества равномерно распределены в индиффе-

рентной среде растворителя, совершенно не взаимодействуя с ним. Эта теория, предложенная А. Вант-Гоффом (1885 г.) и С. Аррениусом (1883 г.), применима только к **идеальным растворам**, в которых частицы растворенного вещества и растворителя не взаимодействуют между собой. Практически к идеальным приближаются газовые растворы и, в некоторых случаях, очень разбавленные жидкие растворы. Физическая теория фактически приравнивает растворы к механическим смесям веществ.

Опыт, однако, показывает, что растворы нельзя рассматривать просто как механические смеси. Хотя у раствора в целом не соблюдается характерная для химического соединения эквивалентность соотношений между количествами растворенного вещества и растворителя, по некоторым признакам растворы близки к химическим соединениям. Например, при растворении всегда поглощается или выделяется энергия (**теплота растворения**) и происходит изменение объема системы.

Эти эффекты могут быть очень слабыми, но могут быть и очень значительными. Например, сильное разогревание раствора наблюдается при растворении в воде гидроксидов калия и натрия, серной кислоты (поэтому *никогда не лейте в концентрированную серную кислоту воду, только в воду кислоту*), при смешивании с водой этилового спирта. Эти процессы — экзотермические ($\Delta H < 0$), сопровождаются выделением тепла. Растворение в воде нитратов калия или аммония сопровождается понижением температуры раствора — в подобных случаях процесс растворения эндотермический ($\Delta H > 0$).

Объяснить эти явления позволила предложенная в 1887 г. Д.И. Менделеевым **химическая теория растворов**, основное положение которой заключается в том, что «растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом». Частицы растворенного вещества в растворе могут быть связаны с молекулами растворителя за счет образования связи, тип которой зависит от строения молекул компонентов раствора, — донорно-акцепторной, водородной, ион-дипольной или дисперсионной взаимодействий. При этом образуются **сольваты** — более или менее непрочные соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя (если раствор водный, то эти соединения называют **гидратами**). Связи между частицами растворенного вещества при растворении (удалении частиц друг от друга) разрываются, этот процесс (разрыва связей) требует затраты энергии. Однако при образовании новых связей (растворенная частица — растворитель в процессе сольватации) энергия выделяется. Тепловой эффект

растворения определяется в основном разницей (или более точно — алгебраической суммой) между поглощаемой и выделяемой энергией. Если же энергетический выигрыш образования связей между частицами растворенного вещества с окружающими его молекулами растворителя не перекрывает затрат на разрыв связей, процесс растворения становится энергетически невыгоден, а в некоторых случаях практически не возможен (например, для веществ с атомарной кристаллической решеткой и ковалентным неполярным типом связи — таких, как графит, алмаз и т.д.).

Хотя в растворе *состав сольватов* (число сольватированных молекул растворителя на частицу растворенного вещества) может изменяться, а наряду с сольватами в растворе присутствуют свободные молекулы растворителя, образование сольватов приводит к изменению свойств и растворенного вещества, и раствора в целом (по сравнению с растворителем).

Например, кристаллогидрат сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) имеет синюю окраску, безводная CuSO_4 — бесцветна. При удалении воды из красного кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется сначала $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (красный), затем $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (розово-фиолетовый) и, наконец, безводный CoCl_2 (голубой).

Чем более полярны частицы растворенного вещества и растворителя, тем с большей легкостью образуются сольваты и тем выше их устойчивость.

Таким образом, растворы занимают *промежуточное* положение между химическими смесями (с последними их сближает возможность разделения компонентов раствора на составляющие, например, выпариванием или перегонкой). Процесс растворения является *физико-химическим*, а раствор — физико-химической системой.

Свойства растворов (упорядоченность структуры, плотность, температура кипения и замерзания) могут сильно отличаться от свойств соответствующих растворителей.

15.3. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость

Продолжим рассмотрение процесса растворения твердого вещества в жидкости. Итак, при погружении твердого вещества в жидкость частицы его поверхностного слоя растворяются, переходят в жидкость и, диффундируя в ней, распределяются по всему объему. Однако с повышением концентрации вещества в растворе увеличивается скорость обратного процесса — выделения частиц

вещества на поверхности при столкновении с ней. Наконец, при достижении определенной концентрации — **концентрации насыщенного раствора** — наступает равновесие: за единицу времени на поверхности твердого вещества выделяется столько же частиц, сколько растворяется. Достигнутое равновесие в данных внешних условиях является устойчивым, а концентрация насыщенного раствора, соответствующая этому равновесию, является максимально возможной концентрацией данного вещества в данном растворителе при заданных внешних условиях.

Возможно получить раствор с более высокой, чем насыщенная, концентрацией — такие растворы называют **пересыщенными**. Для их получения можно, например, резко охладить горячий насыщенный раствор. Достигнутое равновесие системы будет неустойчивым. Достаточно создать центры кристаллизации в таком растворе (например, потерев стеклянной палочкой о стенку сосуда), как избыточное количество вещества выпадет в осадок, а концентрация его уменьшится до концентрации насыщенного при данной температуре раствора.

В зависимости от концентрации растворы делят на разбавленные и концентрированные (крепкие).

Растворы, концентрация которых меньше концентрации насыщенного раствора, называют **ненасыщенными**.

Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе. Для различных веществ растворимость колеблется в очень широких пределах, причем растворимость одного и того же вещества в разных растворителях может быть весьма различна. Растворимость в воде обычно выражают в г на 100 г воды. Например, если растворимость в воде глюкозы при 20°C составляет 200 г/100 г H₂O, то для хлорида натрия эта величина составляет 36, а для иодида серебра — $0,13 \cdot 10^{-6}$ г/100 г H₂O. Вообще говорят, что вещество **легко растворимо** в воде, если при комнатной температуре в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, **мало растворимо** — менее 1 г вещества, и **практически нерастворимым** считают вещество, если его растворимость при 20°C менее 0,1 г на 100 мл H₂O. Величины растворимости в воде наиболее употребимых солей, кислот и оснований приведены в таблице растворимости. Абсолютно нерастворимых веществ в природе нет, есть только практически нерастворимые.

В настоящее время нет единой научной теории, позволяющей вывести общие законы растворимости. На практике обычно руководствуются старинным эмпирическим правилом — *подобное растворяется в подобном*. Это означает, что чем ближе полярность молекул растворенного вещества и растворителя, тем большую

растворимость вещества в данном растворителе можно ожидать. Например, эфир и бензол (их молекулы мало полярны или неполярны) хорошо растворяют вещества с мало полярными или неполярными молекулами и совсем не растворяют вещества с ионным типом связи. Напротив, вода (сильно полярный растворитель), обычно хорошо растворяет вещества с полярным и отчасти ионным типом связи в молекулах и плохо — с неполярным.

Например, вещества с атомной или молекулярной кристаллической решеткой и ковалентным неполярным типом связи (например, сера, графит, кристаллический йод) практически не растворяются в воде. Это происходит потому, что энергия разрушения связей в кристаллической решетке не компенсируется энергией гидратации. Уменьшение полярности растворителя (например, замена воды этиловым спиртом) повышает растворимость йода — его спиртовые растворы широко применяются в медицине.

В общем случае растворимость определяется тремя факторами: природой вещества (об этом мы уже говорили), его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и т.д.).

Наибольшее практическое значение имеет влияние на растворимость веществ температуры и давления.

Влияние температуры на растворимость определяется знаком и величиной теплового эффекта растворения.

Растворение *газов в жидкостях* почти всегда сопровождается выделением тепла (за счет сольватации их молекул) и уменьшением объема системы. Поэтому согласно принципу Ле Шателье рост давления и уменьшение температуры способствует увеличению растворимости газов в жидкости. На практике это известно всякому, кто открывал теплую бутылку газированной воды. Зависимость растворимости газов в жидкости выражается законом Генри (1802 г.):

Растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению.

Зависимость растворимости некоторых газов в воде представлена на рис. 27.

Растворимость *жидкостей в жидкостях* может быть очень различной. Условно выделяют случаи несмешивающихся между собой жидкостей, ограниченно взаимно растворимых жидкостей (их большинство) и практически неограниченно растворяющихся

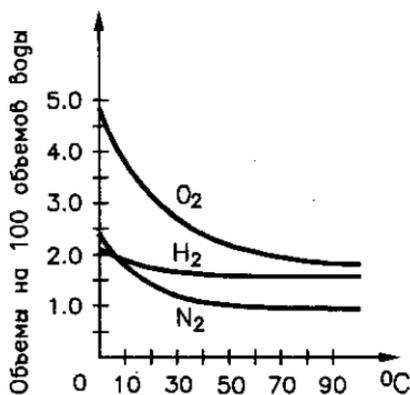


Рис. 27. Зависимость растворимости некоторых газов в воде от температуры.

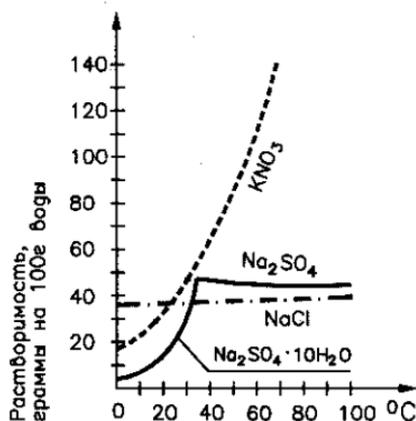


Рис. 28. Кривые растворимости.

друг в друге жидкостей. Например, это, соответственно, системы $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$; $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Увеличение температуры по-разному влияет на взаимную растворимость жидкостей: иногда при нагревании жидкости смешиваются, а иногда — расслаиваются.

Растворимость большинства твердых веществ в жидкостях с увеличением температуры обычно повышается; графически эту зависимость выражают в виде кривых растворимости. Типичные формы кривых растворимости некоторых веществ представлены на рис. 28.

Сложный ход кривой растворимости глауберовой соли (сернокислого натрия) связан с тем, что до $32,4^\circ\text{C}$ эта соль существует в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При $32,4^\circ\text{C}$ кристаллогидрат распадается с образованием безводной соли, чему соответствует излом на кривой растворимости (которая по сути состоит из кривых растворимости двух веществ). Растворимость некоторых веществ (безводного Na_2SO_4 , гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с увеличением температуры падает.

15.4. Способы выражения концентраций растворов

Численно состав растворов выражают через концентрацию раствора (содержание растворенного вещества в определенном количестве растворителя или раствора).

Наиболее часто используют такие способы выражения концентрации раствора, как массовая доля растворенного вещества, молярность, моляльность и нормальность раствора.

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора: $\omega(X)$ — для раствора X ; массовая доля — величина безразмерная (выражают в долях единицы либо в процентах).

Мольная доля — отношение количества растворенного вещества в молях к суммарному количеству всех молей компонентов раствора; $N(X)$ — величина безразмерная или выраженная в процентах.

Молярная концентрация раствора (молярность) — количество молей растворенного вещества в 1 л раствора: $c(X)$, выражают в моль/л (иногда записывают как M ; $1M$ — одномолярный раствор — 1 моль в 1 л, $0,1$ — децимолярный раствор, $0,01M$ — сантимольярный; $2M$ — двумольярный раствор и т.д.).

Нормальная концентрация — отношение количества молей эквивалента растворенного вещества к объему раствора, выражают в моль-экв./л (1 н. — однонормальный раствор).

Моляльная концентрация (моляльность) m — число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя.

15.5. Сплавы

Сплавы — твердые растворы, состоящие из двух или более металлов, а также растворы неметаллов в металлах. Хорошо известны сплавы серебра с золотом, сплав никеля и меди (из него делают различные монеты), различные виды стали (сплавы железа, содержащие углерод (1–2%) и другие металлы, например, Mn — марганцовистая сталь) и бронзы (сплавы меди с другими металлами — с ванадием, вольфрамом, молибденом и т.д.).

Свойства сплавов отличаются от свойств составляющих их компонентов. Используя различные добавки (металлов или неметаллов), удается получать сплавы с уникальными свойствами — сверхпрочные, сверхмягкие, сверхтвердые и т.д. Например, сверхтвердый сплав «победит» состоит обычно из 80–87% W , 6–15% Co и 5–7% C . Ни один из компонентов этого сплава не обладает сам по себе (в виде простого вещества) твердостью «победита». Введение в состав сталей Cr , Mo и W сильно увеличивает их твердость и устойчивость к химическим воздействиям. При-

мель Мо была обнаружена в старинных японских мечах, а W — в дамасских кинжалах.

Общими свойствами всех сплавов являются металлический блеск, электропроводность, теплопроводность и т.д. — свойства металлов, обусловленные металлической связью в кристаллической решетке металлов.

Получают сплавы, смешивая расплавленные металлы или спекая смесь порошкообразных металлов под давлением.

Строго говоря, не всякий сплав является твердым раствором. В некоторых случаях смесь расплавленных металлов при охлаждении образует не твердый раствор, а массу, состоящую из очень мелких кристаллов каждого из металлов (например, Pb-Sn, Bi-Cd и т.д.). Некоторые металлы при смешивании образуют новые химические соединения (например, CuZn, CuZn₃, CuZn₂, Ca₃Pb₂, Na₂Pb и т.д.) — такие соединения называют **интерметаллидами**.

Если сплав является твердым раствором, то для него характерна высокая твердость, химическая стойкость, пластичность и электропроводность.

16

Электролиты. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей

16.1. Электролиты и неэлектролиты. Растворы электролитов

Помимо металлов способностью проводить электрический ток обладают многие соединения с ионным или с полярным ковалентным типом связи, но только в определенных условиях. Так, ни соли в твердом состоянии, ни, например, газообразный хлороводород HCl не проводят электрический ток, однако расплавы солей, а также их растворы в полярных растворителях электропроводны; раствор HCl в воде также проводит электрический ток.

В общем случае вещества, проводящие электрический ток в расплавах или растворах, называют **электролитами**.

Вещества, не проводящие в тех же условиях электрический ток, называют **неэлектролитами**.

Электролитами являются большинство неорганических солей, кислот и оснований, неэлектролитами — многие органические соединения, такие, как спирты, углеводы и др.

Электропроводность электролитов обусловлена наличием в их растворах (или расплавах) ионов, перенос которых обеспечивает прохождение электрического тока.

Для объяснения электропроводности водных растворов солей, кислот и оснований С.Аррениус в 1887 г. выдвинул **гипотезу ионизации**, которая после экспериментального подтверждения получила название **теории электролитической диссоциации**.

Аррениус предположил, что в растворе молекула электролита распадается (диссоциирует) на положительно и отрицательно заряженные ионы. При приложении к раствору разности потенциалов положительные ионы будут перемещаться к отрицательно заряженному катоду (отсюда название — **катионы**). Отрицательно заряженные ионы, в свою очередь, устремляются к положительному полюсу — аноду (отсюда название — **анионы**).

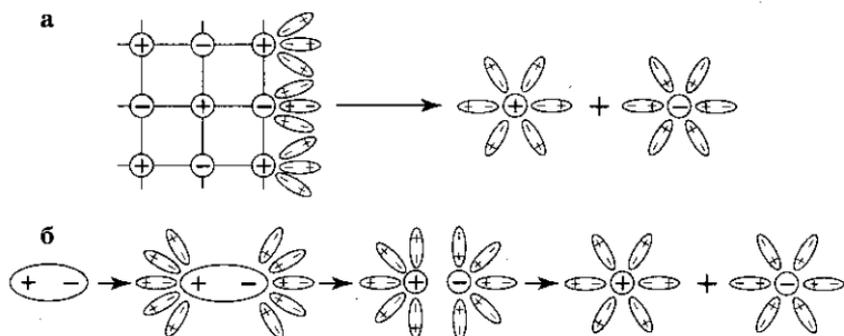


Рис. 29. Диссоциация ионной (а) и полярной (б) молекулы на ионы в присутствии полярных молекул растворителя (схема).

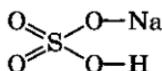
Будучи сторонником «физической» теории растворов (см. Главу 15.2), Аррениус не учитывал взаимодействия растворенного вещества с растворителем, предполагая наличие в растворах свободных ионов.

Современное понимание процесса ионизации молекул в растворе основано на работах С.Аррениуса, Д.И.Менделеева и И.А.Каблукова, который в 1891 г. выдвинул предположение, что в водных растворах содержатся не свободные, а гидратированные ионы, причем именно гидратация является причиной диссоциации молекул. В настоящее время точка зрения И.А.Каблукова является общепринятой.

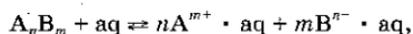
Процесс электролитической диссоциации в водных растворах молекул с ионным (а) и полярным ковалентным (б) типом связи схематически изображен на рис. 29.

Из рисунка видно, что распад на ионы полярной молекулы (например, HCl) в полярном растворителе (например, H_2O) проходит через стадию перехода полярной структуры в ионную под действием молекул растворителя.

У более сложных молекул распад на ионы идет прежде всего по ионным связям, а затем по тем из полярных, которые способны распадаться с образованием ионов. Малополярные и неполярные связи обычно не способны переходить в ионные. Например, в молекуле гидросульфата натрия NaHSO_4 в воду в первую очередь отделяются ионы Na^+ (связь $\text{Na}-\text{O}$ ионная), затем ионы H^+ (связь $\text{H}-\text{O}$ сильно полярна), а по связям $\text{S}=\text{O}$ ионы не образуются, т.е. эти связи малополярны:



В общем случае диссоциация электролита $A_n B_m$ в воде описывается уравнением:



где aq — сокращение от латинского aqua — вода. В большинстве случаев символ « aq » при записи опускают, а наличие вокруг ионов гидратной (в общем случае — сольватной) оболочки из пространственно ориентированных молекул растворителя подразумевается. Здесь и далее (если это не оговорено особо) будем рассматривать водные растворы электролитов.

Тогда уравнение электролитической диссоциации приобретает вид:



Электролитическая диссоциация — это обратимый равновесный процесс, характеризующийся константой равновесия:

$$K = \frac{[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]},$$

которая, в свою очередь, является функцией температуры и давления, но не зависит от концентрации раствора¹. Здесь K — константа равновесия, которую называют константой диссоциации, ее определяют экспериментально, $[A^{m+}]$, $[B^{n-}]$, $[A_n B_m]$ — равновесные концентрации, выраженные в моль/л.

Помимо константы диссоциации существует еще одна количественная характеристика поведения электролита в растворе. **Степень диссоциации** — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворившихся молекул.

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

где n — число молекул, распавшихся на ионы, а N — общее число растворенных молекул. Поскольку $n < N$, то соответственно $0 < \alpha < 1$ (или в процентах $0 < \alpha < 100\%$).

По степени диссоциации электролиты разделяют на слабые, средние и сильные.

1 На самом деле константа диссоциации не зависит от концентрации только в случае слабых электролитов. Константа диссоциации сильных электролитов с повышением концентрации падает из-за увеличения электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами (т.к. расстояние между ионами уменьшается). Чтобы учесть взаимодействие ионов в растворе, Г.Н.Льюисом в 1907 г. было предложено рассматривать не концентрации, а *активности* веществ в растворах $a_i = f_i c_i$, где f_i — коэффициент активности (при $c_i \rightarrow 0$, $f_i \rightarrow 1$); однако понятие активности выходит за рамки школьной программы.

Поскольку степень диссоциации определяют экспериментально, а она зависит от температуры и концентрации раствора электролита, то для сравнения силы электролитов сравнивают их степень диссоциации при 20°C в 0,1 М водных растворах электролитов.

Степень диссоциации α	Степень диссоциации α , %	Сила электролита
$0 < \alpha < 0,03$	$0 < \alpha < 3$	Слабый
$0,03 < \alpha < 0,3$	$3 < \alpha < 30$	Средний
$0,3 < \alpha < 1$	$30 < \alpha < 100$	Сильный

Если значение α близко к нулю (или к 0%), то это значит, что диссоциации нет, и такие электролиты называют слабыми. Если $\alpha \rightarrow 1$ (или $\alpha \rightarrow 100\%$), то говорят, что диссоциация полная, а электролит — сильный.

Сильными электролитами являются многие хорошо растворимые кислоты, такие, как серная, хлороводородная, азотная, хлорная, бромоводородная и др. Сильными электролитами являются также все ионные соединения (все соли и гидроксиды), даже если они плохо растворимы, поскольку они не могут существовать в растворе в молекулярном виде.

Слабые электролиты — это такие кислоты, как сернистая, борная, уксусная, большинство органических кислот и вода.

Степень диссоциации, в отличие от константы диссоциации, зависит от концентрации. Чем меньше концентрация, тем выше значение α . Эта зависимость выполняется для всех электролитов (сильных и слабых), имеющих молекулярное строение. Степень диссоциации ионных электролитов от концентрации не зависит, т.к. для них всегда $\alpha \gg 1$.

Для того чтобы учесть влияние концентрации на α , вводят понятие «кажущейся» степени диссоциации. Смысл этого понятия заключается в том, что в концентрированных растворах сильных электролитов часть ионов связана электростатическими взаимодействиями. В результате определяемая экспериментальная «кажущаяся» степень диссоциации всегда меньше «истинной», реальной.

Связь между степенью диссоциации и константой диссоциации (для 1,1-электролита) выражается уравнением:

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

где c — молярная концентрация электролита.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, т.е. сначала от молекулы отрывается один ион, затем другой и т.д. Каждая ступень диссоциации характеризуется своим значением константы диссоциации:

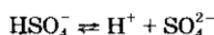


и т.д., причем $K_1 > K_2 > \dots$

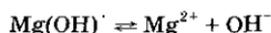
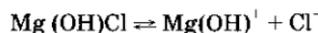
Поэтому в водном растворе, например, фосфорной кислоты H_3PO_4 одновременно присутствуют как молекулы H_3PO_4 , так и ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Аналогично диссоциируют многоступенчатые основания, например:



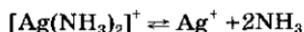
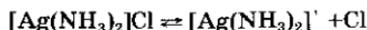
При диссоциации *кислые соли* сначала диссоциируют на ион металла и кислотный остаток, затем диссоциируют кислотные остатки:



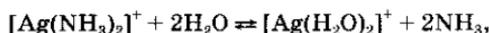
Аналогично для *основных солей*:



Диссоциация *комплексных солей* также протекает в два этапа: сначала отделяются ионы, образующие внешнюю сферу комплексного соединения (их связь с центральным атомом слабее), затем происходит обратимый распад внутренней сферы комплекса с отделением лигандов; эти стадии называют *первичной* и *вторичной диссоциацией*:



Вторая запись условна: на самом деле идет замещение лигандов растворителем:



причем равновесие этой реакции обычно сдвинуто влево. Процесс диссоциации комплексного иона характеризуется константой равновесия, которую называют константой нестойкости:

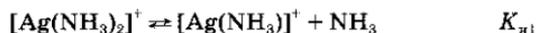
$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Устойчивость комплекса часто характеризуют константой устойчивости:

$$K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_n}$$

Очевидно, что комплексный ион тем устойчивее, чем меньше его константа устойчивости, которая, в свою очередь, определяется природой комплексообразователя и лигандов.

Как правило, комплексные ионы диссоциируют ступенчато; каждая ступень характеризуется своей константой нестойкости, причем $K_{n1} > K_{n2} > \dots$. Общая константа нестойкости равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:



$$K_{n1} > K_{n2}, \quad K_n = K_{n1} \cdot K_{n2}$$

Устойчивость комплексов может быть весьма различной. Если для комплексного иона $[\text{FeSCN}]^{2+}$ константа нестойкости составляет $5 \cdot 10^{-3}$, то для комплексного иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $K_n = 5 \cdot 10^{-34}$; этот ион является одним из самых устойчивых и не разрушается даже в концентрированной серной кислоте (при комнатной температуре).

16.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН раствора)

Вода — слабый электролит, который незначительно диссоциирует на ионы H^+ и OH^- :



Константа диссоциации воды:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

была вычислена при помощи измерений по электрической проводимости: $K_D = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Такое значение K указывает на крайне незначительную диссоциацию воды. Следовательно, концентрацию воды $[H_2O]$ в знаменателе выражения можно считать величиной постоянной и равной:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ (г/л)}}{18 \text{ (г/моль)}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Таким образом,

$$[H_2O] \cdot K_D = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

Величина $K_w = K_D[H_2O] = 10^{-14}$ называется **ионным произведением воды** и является константой как для чистой воды, так и для разбавленных растворов. Ионное произведение воды увеличивается при повышении температуры.

Можно также записать:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Из этого выражения для ионного произведения воды видно, что в чистой воде концентрация гидроксид-ионов и ионов водорода равна:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если разбавленный раствор содержит больше ионов водорода, чем 10^{-7} моль/л, то, соответственно, концентрация гидроксид-ионов уменьшится во столько раз, во сколько увеличилась концентрация ионов H^+ . Это следует из уравнения.

Концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов важна в химии растворов, поэтому была введена специальная величина — **водородный показатель** или **pH**. По определению, водородный показатель есть обратный логарифм концентрации ионов H^+ :

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

pH чистой воды равен $-\lg(10^{-7}) = 7$. Если в растворе концентрация ионов H^+ больше, чем 10^{-7} моль/л, то pH такого раствора будет меньше 7, что является показателем кислой среды раствора. Если же $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, то $pH > 7$ и раствор имеет щелочную реакцию.

pH	Концентрация ионов водорода $[H^+]$, моль/л	Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$, моль/л	Среда
pH < 7	$[H^+] > 10^{-7}$	$[OH^-] < 10^{-7}$	кислая
pH = 7	$[H^+] = 10^{-7}$	$[OH^-] = 10^{-7}$	нейтральная
pH > 7	$[H^+] < 10^{-7}$	$[OH^-] > 10^{-7}$	щелочная

Для определения среды растворов используются приборы, называемые pH-метрами. Быстрый анализ можно провести, если в исследуемый раствор добавить одну-две капли кислотно-основного индикатора (см. Главы 9.3; 9.4).

16.3. Кислотно-основные взаимодействия в растворах. Протонные кислоты и кислоты Льюиса. Амфотерность

В рамках теории электролитической диссоциации к кислотам относят соединения, диссоциирующие в водных растворах с образованием иона водорода, а к основаниям — соединения, диссоциирующие в водных растворах с образованием гидроксид-ионов. При этом никаких других положительных (в случае кислот) или отрицательных (в случае оснований) ионов при диссоциации в водных растворах не образуется.

Однако представления о кислотах и основаниях, даваемые теорией диссоциации, применимы только для водных растворов, но не применимы для обменных реакций, протекающих в неводных средах, а также без участия растворителей. Многие соединения, не подпадающие под определения кислот и оснований в рамках теории диссоциации, в водных растворах тем не менее проявляют кислотные (или, соответственно, основные) свойства. Кроме того, как мы уже говорили, собственно ионов водорода H^+ (протонов) в водных растворах не существует. Диаметр протона очень мал (примерно 10^{-15} м), протон чрезвычайно реакционноспособен и встраивается в электронную оболочку любой молекулы, содержащей не поделенные пары электронов. Поэтому в растворе ион водорода всегда сольватирован. В водных растворах он существует в виде иона гидроксония H_3O^+ :



В водных растворах присутствуют также ионы $H_5O_2^+$ и, возможно, $H_9O_4^+$.

Дальнейшее развитие химии привело к необходимости дополнения и обобщения понятий кислот и оснований.

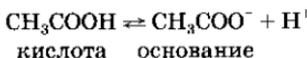
Протонная теория кислот и оснований (предложена независимо Бренстедом и Лоури в 1923 г.) учитывает, что:

- 1) кислоты и основания существуют не только в водных, но и неводных растворах;
- 2) носителями кислотных и основных свойств могут быть молекулы и ионы;
- 3) в зависимости от кислотности и основности растворителя одно и то же вещество может быть как кислотой, так и основанием.

В рамках протонной теории кислотой является частица, способная отдавать протон, а основанием является частица, способная принимать протон (здесь частица — молекула или ион). Соответственно кислота и основание связаны уравнением:



Например:



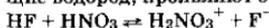
основание кислота

Кислоту и основание в таких случаях называют **сопряженными**, например, NH_4^+ -ион — это кислота, сопряженная основанию NH_3 .

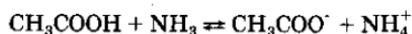
Очень важно понимать, что поскольку протоны не существуют в свободном состоянии, то, чтобы кислота могла отдать протон, должно быть основание, способное его принять. Как и в окислительно-восстановительных реакциях не бывает отдельно окислителя и отдельно восстановителя, а только окислительно-восстановительная пара (см. Главу 10.2), так и кислота проявляет свои кислотные свойства только в присутствии основания. Чем сильнее кислота, тем легче она отдает протон (и тем более слабым основанием является ее сопряженная форма)¹. Соответственно, чем сильнее основание, тем сильнее оно притягивает протон и тем более слабой кислотой является его сопряженная форма. Сущность реакции нейтрализации заключается в переходе протона кислоты к основанию:



1 Безводный фтороводород является настолько сильной кислотой, что в среде жидкого HF почти все вещества (за исключением хлорной кислоты), содержащие водород, проявляют основные свойства, например:



Например:



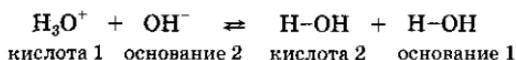
Поскольку вода является амфолитом, т.е. способна как отдавать, так и присоединять протон по реакциям:



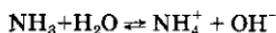
то реакцию нейтрализации:



правильнее записывать:



а реакцию растворения кислот и оснований в воде:



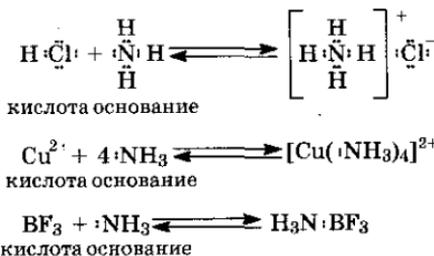
В большинстве случаев в записи H_3O^+ заменяют на H^+ (для упрощения записи).

В рамках протонной теории растворители делят на **протонные** (способны отдавать протоны и — в меньшей степени — принимать их, например, уксусная кислота) и **апротонные** (способность принимать и отдавать протоны выражена слабо, например, бензол, толуол, дихлорэтан и т.д.). Некоторые протонные растворители проявляют амфотерные свойства (вода, жидкий аммиак).

Электронная теория кислот и оснований была предложена американским физикохимиком Т.Льюисом в 1923 г. и давала еще более общее определение кислот и оснований. По Льюису, *кислота* — это молекула или ион, принимающие электронные пары (акцептор электронных пар); *основание* — ион или молекула, поставляющие электронные пары для образования химической связи (донор электронных пар). Результатом кислотно-основного взаимодействия являются солеподобные вещества, которые называют *аддуктами*.

Примеры кислотно-основных реакций по Льюису:





Таким образом, понятия кислоты и основания по Льюису включают в себя соответствующие понятия в рамках теории Аррениуса и Бренстеда-Лоури (т.е. уровень обобщения электронной теории более высок). Вещества, которые являются кислотами и основаниями только в теории Льюиса (например, BF_3), называются кислотами и основаниями Льюиса.

Во всяком случае, следует отметить, что все кислотно-основные реакции имеют ряд общих свойств, а именно: 1) высокая скорость даже при низкой температуре; 2) отсутствие побочных процессов; 3) не требуют присутствия катализаторов; 4) выход реакции часто приближается к 100%.

16.4. Гидролиз солей

Растворение полярных молекул и ионных соединений в воде сопровождается диссоциацией, которая является результатом взаимодействия молекул растворителя с растворяемым веществом. При этом в растворе появляются ионы, на которые распалось растворяемое вещество. Все ионы в растворе окружены гидратной оболочкой, т.е. молекулами воды, удерживаемыми около ионов за счет электростатического взаимодействия, так как на ионах сосредоточен значительный электрический заряд, а молекулы воды поляризованы, и поляризация усиливается за счет электрического поля, индуцируемого зарядом иона (так называемая наведенная поляризация). Наиболее сильно эффект дополнительной поляризации проявляется в молекулах из ближайшего к иону слоя гидратной оболочки. Это делает возможным разрыв O—H связи в молекуле воды и образование новой связи A—OH или B—H. Т.е. для электролита A_nB_m , диссоциирующего на ионы по уравнению:



возможны реакции между образовавшимися ионами и молекулами воды:



В какую сторону смещено равновесие в реакциях (1) и (2), зависит от того, настолько сильным будет основание $A-OH^{(m-1)+}$ или кислота $BH^{(n-1)-}$. Если, например, $A-OH^{(m-1)+}$ — сильное основание, а $BH^{(n-1)-}$ — слабая кислота, то равновесие на стадии (1) смещено влево, а равновесие (2) сдвинуто вправо. Следовательно, в растворе возникнет некоторое избыточное, по сравнению с нейтральным раствором, количество ионов OH^- . Таким образом, раствор соли будет иметь щелочную реакцию. Описанный процесс называется **гидролизом**.

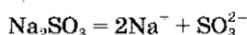
Гидролиз — это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом.

Гидролизу подвергаются не все соли. При растворении, например, хлорида калия продуктами реакций (1) и (2) могут быть лишь KOH (частица $A-OH^{(m-1)+}$) и HCl (частица $BH^{(n-1)-}$). Но, как известно, KOH — очень сильное основание, а HCl — сильная кислота. Поэтому равновесие в реакциях (1) и (2) смещено вправо, и среда раствора будет нейтральной. Следовательно,

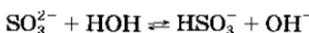
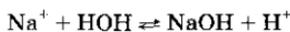
Растворимые соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, в воде не гидролизуются. Их растворы имеют нейтральную реакцию среды.

Соли, в состав которых входит анион слабой кислоты или катион слабого основания, подвергаются гидролизу. Рассмотрим несколько примеров.

1) Сульфит натрия диссоциирует в воде на ионы Na^+ и SO_3^{2-} по уравнению



Запишем для них полуреакции (1) и (2):



Гидроксид натрия — очень сильное основание, поэтому первая реакция практически необратима и идет справа налево. Второе уравнение соответствует процессу, равновесие которого в некоторой степени сдвинуто вправо, так как частица HSO_3^- явля-

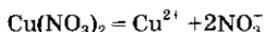
ется слабой кислотой (она по определению слабее сернистой кислоты). Следовательно, в растворе образуется избыток гидроксид-ионов, определяющих щелочную среду. Суммарная реакция:



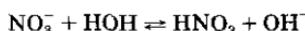
Следовательно,

Растворимые соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, в водных растворах гидролизуются по аниону, и их растворы имеют щелочную реакцию среды.

2) Нитрат меди (II) диссоциирует в воде на ионы Cu^{2+} и NO_3^- по уравнению

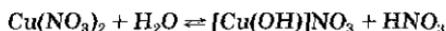


Соответственно



Взаимодействие нитрат-иона с водой практически не происходит, так как азотная кислота — сильный электролит, практически нацело диссоциированный в водных растворах (равновесие второй полуреакции нацело смещено влево). Напротив, ион CuOH^+ достаточно устойчив в данных условиях, так как является основанием, еще более слабым, чем $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Следовательно, равновесие первой полуреакции смещено вправо, и раствор приобретает кислую реакцию.

Можно записать суммарную реакцию гидролиза:



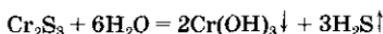
То есть

Растворимые соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, в водных растворах гидролизуются по катиону, и их растворы имеют кислую реакцию среды.

3) Если соль образована слабым основанием и кислотой, то в этом случае возможен гидролиз как по аниону, так и по катиону. Например, растворение ацетата алюминия $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ сопровождается реакциями:



Характер среды в этом случае определяется относительной силой образовавшихся кислот и оснований. Среда в этом случае может быть слабокислой, нейтральной или слабощелочной. Иногда, если образующиеся основания и кислоты малорастворимы или летучи, соли гидролизуются нацело:



Повышение температуры увеличивает степень гидролиза.

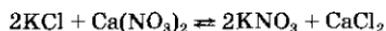
Степень гидролиза, то есть отношение количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества, для солей всех типов, кроме последнего, при комнатной температуре невелика, но при повышении температуры степень гидролиза увеличивается.

Разбавление раствора также увеличивает степень гидролиза (в соответствии с принципом Ле Шателье), поскольку увеличивается концентрация воды.

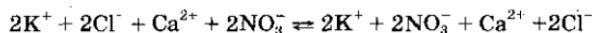
16.5. Ионные уравнения реакций

Поскольку в растворах электролитов реакции происходят между ионами (точнее — между гидратированными ионами), то такие реакции называют ионными, а запись реакций ионного обмена называют ионными уравнениями.

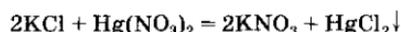
Рассмотрим, например, реакцию между растворами хлорида калия и нитратом кальция:



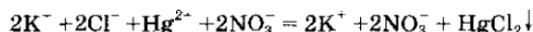
и в ионной форме:



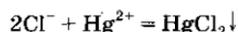
Мы видим, что ионный состав реакционной смеси не изменился: реакция не идет, равновесие полностью обратимо. Заменим нитрат кальция на нитрат ртути (II):



и в ионной форме



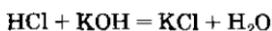
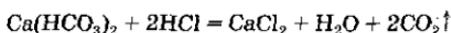
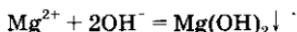
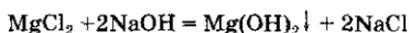
после сокращения получим сокращенное ионное уравнение:



Реакция прошла с образованием осадка малорастворимого хлорида ртути. Такая запись реакции показывает, что растворы солей ртути можно использовать в качественных реакциях на

целую группу веществ — галогениды. В этом практическая ценность ионных уравнений — они относятся не к какому-либо индивидуальному веществу, но к целым группам, например, наличие в растворе сульфатов можно установить, добавляя Ba^{2+} -ион, и наоборот.

Равновесие реакций ионного обмена смещено вправо (в сторону образования продуктов реакции), если в ходе реакции образуются нерастворимые, летучие или малодиссоциированные соединения, например:



При составлении ионных уравнений необходимо учитывать условия проведения реакции. Например, если температура существенно сказывается на растворимости желаемого продукта реакции, то изменяя (как правило, понижая) температуру, можно добиться увеличения выхода продукта реакции.

Для количественной характеристики способности электролита растворяться часто используют понятие **произведения растворимости (ПР)**.

В насыщенном растворе электролита устанавливается равновесие между твердым веществом и растворенными частицами вещества (для электролита — ионами), например,



Это равновесие характеризуется константой равновесия:

$$K = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}],$$

т.к. при установившемся гетерогенном равновесии в раствор из кристаллов малорастворимого соединения переходит столько же ионов в единицу времени, сколько их снова возвращается в осадок (скорости обоих процессов пропорциональны площади поверхности твердого вещества).

Следовательно, в насыщенном растворе электролита произведение равновесных молярных концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина

Таблица 12. Произведение растворимости некоторых веществ при 25°C

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

постоянная (для данной температуры); эту величину называют **произведением растворимости (ПР)**. В нашем случае:

$$\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

Зная ПР, можно вычислить равновесную концентрацию в насыщенном растворе — растворимость, например:



$$[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{\text{ПР}}$$

Знание величины произведения растворимости (или растворимости) желаемого продукта реакции позволяет увеличить его выход; по величине произведения растворимости одного из продуктов реакции можно оценить, в каком направлении пройдет та или иная реакция (строго говоря, при расчетах следует учитывать, что ПР равно произведению равновесных концентраций ионов только для малорастворимых электролитов; в остальных случаях необходимо учитывать коэффициенты активности соответствующих ионов).

Величины произведений растворимости некоторых веществ приведены в таблице 12.

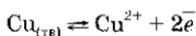
17

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций. Электролиз растворов и расплавов. Законы Фарадея

Как вы уже знаете, химические процессы могут сопровождаться различными явлениями — поглощением и выделением теплоты, света, звука и т. д. В частности, они могут приводить к возникновению электрического тока или вызываться им. Такие процессы называются электрохимическими, и их открытие сыграло существенную роль как в химии, так и в физике.

Возьмем два одинаковых стакана. В один нальем раствор хлорида меди и опустим в него медную пластину, в другой — раствор хлорида цинка и опустим в него цинковую пластину. Внешне при этом в обоих стаканах ничего не происходит. Однако если соединить металлические пластины проводником с встроенным в него гальванометром и амперметром, то мы увидим, что стрелка гальванометра отклонится, показывая наличие разности потенциалов. При этом стрелка амперметра останется на нуле, что свидетельствует об отсутствии тока между пластинами. *Что же происходит?*

Хотя, опуская пластину меди в раствор соли меди, мы ничего не видели, кое-что все же происходило. В очень тонком (практически мономолекулярном) слое раствора, прилегающем к металлу, полярные молекулы воды начали вырывать из кристаллической решетки меди ее ионы:

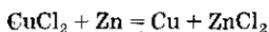


Этот процесс можно рассматривать как обычную химическую реакцию, но с участием необычного реагента — электронов, которые в результате реакции остаются в металле, придавая ему отрицательный заряд. Слой раствора, прилегающий к металлу, за счет избытка положительных ионов приобретает положительный заряд. Возникает разница потенциалов, которая стремится вернуть ионы меди обратно в металл, и устанавливается равновесие. Получается, что в результате химического процесса появилось электрическое устройство — конденсатор (правда, имеющий молекулярные размеры). Он называется двойным электрическим слоем, а вся созданная система (металл — раствор его соли) — *полуэлементом*. В отличие от обычного химического равновесия,

полученное нами характеризуется не только соотношением концентраций реагентов и продуктов, но и разницей потенциалов в двойном электрическом слое. Эта разница называется *электродным потенциалом* металла и характеризует окислительно-восстановительную способность твердого металла. (Сразу отметим, что такую способность для газообразного металла характеризует совсем другая величина — *ионизационный потенциал*, который равен энергии, необходимой для отрыва электрона от изолированного атома).

Непосредственно измерить электродный потенциал невозможно — ведь он существует между объектами, разделенными одним слоем молекул. Однако если взять два полуэлемента, образованных разными металлами (как в нашем опыте), то потенциалы на металлических пластинах будут разными, что мы и заметили. Полученная система из двух полуэлементов называется гальваническим элементом.

Если мы соединим в нашем опыте стаканы трубочкой с раствором какой-либо соли (солевым мостиком), то амперметр покажет наличие тока. При этом, поскольку электродный потенциал цинка ниже, чем у меди, то электроны из цинковой пластины пойдут в медную. По принципу Ле Шателье в обоих полуэлементах сместится равновесие в двойном электрическом слое (ведь электроны участвуют в реакции!). Это приведет к тому, что медь из раствора будет осаждаться на медной пластине, а цинк — уходить с цинковой пластины в раствор. По солевому мостику избыток положительных ионов из стакана с хлоридом цинка будет переходить в раствор хлорида меди, восстанавливая электростатическое равновесие. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока либо не растворится полностью цинк, либо не кончится хлорид меди. Если отвлечься от электрических процессов и рассматривать только химические, то получится реакция:



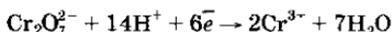
Но ее можно провести и без гальванического элемента! Однако только его участие объясняет, почему реакция идет именно в этом направлении, а, скажем, не наоборот. Таким образом, знание величин электродных потенциалов позволяет предсказать возможность и направление окислительно-восстановительных реакций. Как же их узнать?

Если использовать один и тот же полуэлемент (электрод сравнения) в сочетании с различными другими, то можно получить набор величин, которые будут отличаться от электродных потенциалов сравниваемых металлов на одну и ту же величину — на

потенциал электрода сравнения. На практике эти величины можно использовать так же, как и сами электродные потенциалы.

Реально в качестве электрода сравнения используется *водородный электрод*. (См. Главу 10.2.2).

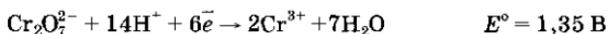
Как нетрудно догадаться, понятие стандартного электродного потенциала приложимо не только к системе металл — ион металла, но и к любой реакции, проходящей с участием электронов. Эти реакции вам хорошо знакомы — вы их писали, составляя электронно-ионный баланс для уравнивания окислительно-восстановительных реакций, например:



Мы не будем останавливаться на том, как измеряют стандартные электродные потенциалы таких полуреакций — это подробно описано в Главе 10.2.2, там же приведены стандартные потенциалы реакции в форме



Для того чтобы понять, возможно ли протекание окислительно-восстановительной реакции, необходимо найти разность стандартных потенциалов соответствующих полуреакций. Например, узнаем, можно ли с помощью кислого раствора бихромата получить свободные галогены окислением бромидов и хлоридов. Находим в таблице 7 полуреакцию для окислителя



и для восстановителей



В случае бромидов разница потенциалов $0,28 \text{ В} > 0$ и реакция



будет идти. В случае же хлорида разница составляет $-0,01 < 0$ и аналогичная реакция происходить не будет. Напротив, будет идти обратная реакция, то есть окисление трехвалентного хрома в кислом растворе хлором. Однако нужно помнить, что выяснять направление реакции с помощью стандартных потенциалов можно только при условии, что реакция проходит при 25°C , а концентрации всех реагентов — 1 моль/л. Так, на самом деле, реакция окисления хлорида калия бихроматом калия будет идти, так как при 25°C невозможно создать в растворе концентрацию хлора 1 моль/л.

17.1. Электролиз растворов и расплавов

17.1.1. Электролиз растворов солей

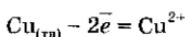
Возьмем снова стакан, содержащий раствор хлорида меди с опущенной в него медной пластиной. Как вы помните, вокруг пластины существует равновесие



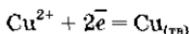
Теперь возьмем источник постоянного тока и подсоединим его положительный полюс к пластине. Отрицательный подсоединим к другой медной пластине и опустим ее в тот же раствор. Таким образом, к одной пластине будут подаваться электроны, а от другой оттягиваться. По принципу Ле Шателье на обоих сместится равновесие, причем в разные стороны. С одной пластины медь будет переходить в раствор, а на другой, наоборот, осаждаться из раствора. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока одна пластина полностью не растворится и вся медь с нее не перейдет на другую. Мы провели процесс *электролиза*.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Действительно, на одном электроде происходило окисление:

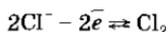


а на другом — восстановление меди:

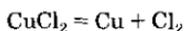


В процессе электролиза электрод, соединенный с положительным полюсом источника тока, называется *анодом*. На нем происходит процесс окисления. Электрод, соединенный с отрицательным полюсом, называется *катодом*. На нем происходит восстановление.

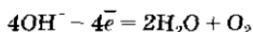
А что будет происходить, если вместо медных электродов в нашем опыте мы возьмем *инертные* (например, из графита)? Около обоих электродов по-прежнему будет существовать равновесие (1). Однако если на катоде мы по-прежнему можем его сместить (ведь в растворе есть ионы меди), то на аноде это невозможно: ведь металлической меди там нет. Цепь получается незамкнутой, однако электролиз все равно идет. Дело в том, что в растворе хлорида меди существует и другое равновесие,



а оно будет смещаться как раз на аноде. Для соблюдения электростатического равновесия при образовании на катоде одного моля меди на аноде будет образовываться один моль хлора, а суммарно процесс электролиза будет отражен уравнением:

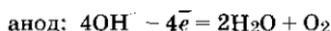


Если вместо хлорида меди мы возьмем сульфат, то на аноде начнут окисляться гидроксид-ионы, которые всегда присутствуют в любом водном растворе:

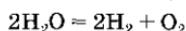


и электролиз все равно будет идти.

В растворе сульфата натрия уже и на катоде невозможно восстановление катионов натрия. Однако начнут восстанавливаться катионы водорода, которые тоже всегда есть в водном растворе. Тогда электродные процессы:



а общий процесс сведется к электролизу воды:



Однако сульфат натрия там все же необходим, поскольку чистая вода не проводит электрического тока.

Суммируя, можно сказать, что в процессе электролиза раствора электролита на электродах всегда могут происходить следующие процессы:

1) На аноде

- окисление аниона, входящего в состав электролита;
- окисление гидроксид-ионов из воды до кислорода;
- растворение материала анода (если он не инертный).

2) На катоде

- восстановление катиона, входящего в состав электролита;
- восстановление катионов водорода из воды до водорода.

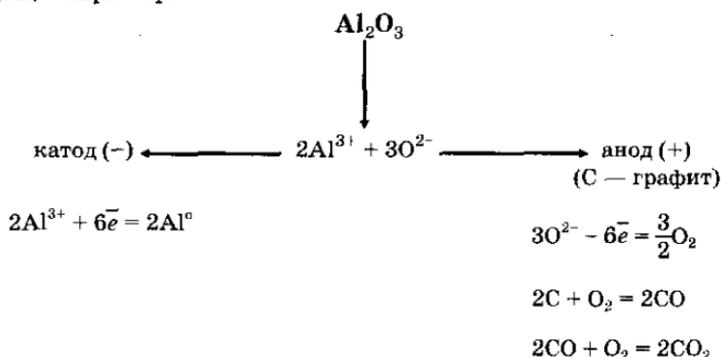
При этом из вышеперечисленных будет происходить та реакция, которая наиболее энергетически выгодна (она не обязательно будет одна). Для точного предсказания нужно знать все концентрации, температуру, напряжение источника и стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для всех пар, находящихся в растворе. Однако в большинстве случаев можно руководствоваться простыми качественными правилами.

1. На инертном (платина, золото, графит) аноде при электролизе солей, содержащих анионы:
 - а) F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} — будет образовываться кислород;
 - б) Cl^- , Br^- , I^- — будут образовываться соответствующие галогены;
 - в) органических кислот — будет идти реакция:

$$2RCOO^- \rightarrow R-R + 2CO_2$$
2. На активном (растворимом) аноде, сделанном из металла, стоящего в ряду напряжений до серебра, будет происходить растворение материала анода (обычно параллельно с одной из реакций пункта 1).
3. На катоде при электролизе солей, содержащих катионы
 - а) аммония или металлов, стоящих в ряду напряжений до алюминия, будет выделяться водород;
 - б) металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода, будет выделяться соответствующий металл;
 - в) металлов, стоящих в ряду напряжений между алюминием и водородом, скорее всего будут совместно происходить выделение металла и водорода.

17.1.2. Электролиз расплава солей и оксидов

Электролиз расплавов солей или оксидов используют как метод получения высокоактивных металлов (натрия, алюминия, магния, кальция и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, например:



Электролиз расплавов — очень энергоемкий (и, соответственно, дорогой) метод, т.к. соли и оксиды плавятся при высоких температурах. Однако для активных металлов это единственный метод, позволяющий получить их в свободном виде.

17.2. Законы электролиза Фарадея

Явление электролиза было изучено и количественно охарактеризовано блестящим английским физиком и химиком Майклом Фарадеем. Именно он назвал электролитами вещества, проводящие электричество и при этом разлагающиеся, а химические превращения, совершающиеся при этом, — электрохимическими реакциями. Фарадей ввел термины — **электролитическая ячейка** (сосуд, в котором протекают электрохимические реакции), **электроды** (проводники, подающие на ячейку электрический ток и отводящие его от нее) и **ионы** — заряженные частицы, переносящие электрический ток через ячейку.

Результаты своих опытов он обобщил в следующих законах:

Первый закон Фарадея

Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

Количество электричества измеряют в кулонах: 1 Кл — это электрический заряд, переносимый током силой 1 А за 1 сек.

Второй закон Фарадея

При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств вещества.

Рассмотрим, например, электролиз хлорида меди (II). При выделении из раствора каждый ион меди получает у катода два электрона. В то же время два иона хлора Cl^- отдают электроны аноду, превращаясь в два атома хлора. Следовательно, количество выделившихся атомов меди всегда будет в два раза меньше, чем количество атомов хлора, и массы хлора и меди будут относиться друг к другу как их эквивалентные массы.

Количество электричества, необходимое для электрохимического превращения одного эквивалента любого вещества, составляет $96500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ (более точно $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$) и названо **постоянной Фарадея (F)**.

Обобщенный закон Фарадея связывает количество вещества, образованного под действием электрического тока, с временем, силой тока и природой электролита:

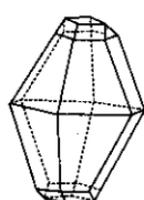
$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t,$$

где m — масса образовавшегося при электролизе вещества (г); \mathcal{E} — эквивалентная масса вещества (г/моль); M — молярная масса вещества (г/моль); n — количество отдаваемых или принимаемых электронов; I — сила тока (А); t — продолжительность процесса (с); F — константа Фарадея, характеризующая количество электричества, необходимое для выделения 1 эквивалентной массы вещества ($F = 96500$ Кл/моль = $26,8$ А · ч/моль).

Примеры применения электролиза

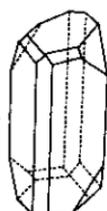
1. Получение активных металлов, например: Na, Mg и Ca из расплавов соответствующих хлоридов (NaCl , MgCl_2 и CaCl_2), Al из расплава бокситов (алюминиевая руда $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесью SiO_2 и Fe_2O_3).
2. Получение хлора электролизом водного NaCl, в том же процессе получают водород и NaOH (хлор — на аноде, водород — на катоде, раствор NaOH — в ячейке с диафрагмой или мембраной, разделяющей анодное и катодное пространство).
3. Очистка меди электролизом, в качестве анода используют заряженные куски меди.
4. Электрохимическое нанесение покрытий на металлические изделия для защиты от коррозии, например, хромирование, нанесение тонкого слоя серебра, золота, никеля, меди и т.д.
5. Получение металлических копий различных предметов — *гальванопластика*. Для получения копии предмета сначала делают его матрицу из воска, затем на внутреннюю поверхность матрицы напыляют слой графита. Затем опускают матрицу в электролитическую ванну с раствором сульфата меди; анодом служит медь, а катодом — нанесенный на внутреннюю поверхность матрицы графит. В процессе электролиза на графите осаждается медь, повторяя рельеф матрицы и, следовательно, рельеф поверхности того предмета, копию которого получают методом гальванопластики. Так изготавливают клише для печати, копии некоторых произведений искусства и т.д.

Часть II

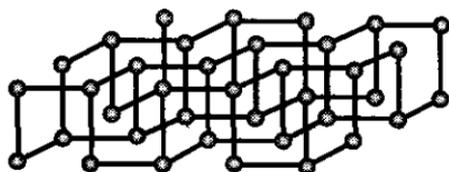
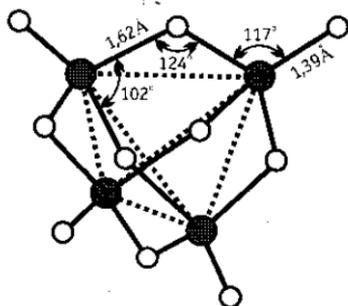
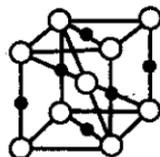
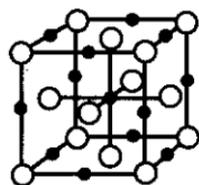
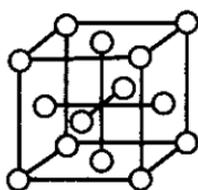
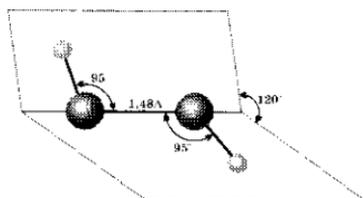


ромбическая
сера, S_{α}

выше $95,6^{\circ}\text{C}$
ниже $95,6^{\circ}\text{C}$



моноклинная
сера, S_{β}



Неорганическая химия.
Элементы и их
соединения

1

Водород. Вода. Пероксид водорода.

1.1. Водород

1.1.1. Общее рассмотрение

Систематическое изучение электролитов принято начинать с водорода — простейшего по строению атома элемента периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева. Его химический символ — Н (от Hydrogenium — «рождающий воду» — А. Лавуазье, 1787 г.). Атомная масса, найденная с учетом распространенности изотопов ${}^1\text{H}$ и D (${}^2\text{H}$), составляет 1,00794. Природный водород состоит из смеси протонов с массовыми числами 1, 2 и 3 (${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ и ${}^3\text{H}$), их называют, соответственно, протий (${}^1\text{H}$ — состав ядра 1 протон), дейтерий (${}^2\text{H}$ или D — состав ядра: 1 протон + 1 нейтрон) и тритий (${}^3\text{H}$ или T — состав ядра: 1 протон + 2 нейтрона). В природных объектах на 5000 атомов ${}^1\text{H}$ приходится один атом дейтерия и на 10^{18} атомов ${}^1\text{H}$ приходится один атом радиоактивного трития (средняя продолжительность жизни 18 лет). В верхних слоях атмосферы тритий образуется по реакции:



Различие атомных масс изотопов водорода приводит к различиям их физических свойств и химической активности. Например, температура кипения молекулярных H_2 и D_2 равна, соответственно, $-252,6^\circ\text{C}$ и $-249,4^\circ\text{C}$.

Замещение ${}^1\text{H}$ на D в молекулах соединений может приводить к изменению скорости реакций с участием таких изотопно замещенных молекул. Важнейшим из изотопно замещенных соединений водорода является «тяжелая вода» — D_2O (оксид дейтерия). Физические свойства тяжелой воды D_2O отличаются от свойств обычной воды H_2O :

Н	1
Водород	
1,00794(7)	
	1s ¹

	Плотность при 20°C, г/см ³	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
D ₂ O	1,1042	3,8	101,4
H ₂ O	0,9968	0	100

Химические реакции с тяжелой водой протекают значительно медленнее, чем с обычной водой. Поэтому тяжелую воду получают длительным электролизом обычной воды (тяжелая вода при этом накапливается в электролизере).

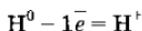
Природная вода на 99,98% состоит из протиевой воды H₂O и на 0,02% — из тяжелой (дейтериевой) воды. В одной тонне речной воды содержится около 150 г, океанической — 165 г и озерной — около 170 г тяжелой воды.

Интересно, что дейтериевая вода губительно действует на микроорганизмы, угнетает развитие растений и позвоночных, вообще замедляет все биологические процессы. Тяжелую воду используют в ядерных реакторах некоторых типов в качестве замедлителя нейтронов.

Поскольку количество протия в природном водороде существенно выше, чем количество дейтерия и трития, то в первом приближении природный водород считают состоящим из атомов ^1_1H .

Атом водорода имеет простейшее из всех элементов строение: ядро состоит из одного протона, а электронная оболочка — из единственного электрона. Электронная конфигурация атома водорода $1s^1$. Валентный электрон водорода находится в непосредственной близости к ядру — протону. Такое строение атома определяет уникальность свойств водорода и его уникальное положение в таблице Д.И. Менделеева.

Подобно s-элементам 1 группы, атом водорода имеет один валентный электрон на s-уровне электронной оболочки, который и может отдавать в соединениях, проявляя высшую степень окисления +1 однозарядного иона H⁺. При этом водород, как и щелочные металлы, проявляет сильные восстановительные свойства:



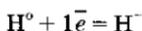
Это дает основание помещать водород в 1 группу периодической таблицы. Однако радиус образующегося иона водорода H⁺ (около 10⁻⁶ нм) гораздо меньше радиусов катионов щелочных металлов (0,06–0,17 нм), и полный отрыв единственного, находящегося в непосредственной близости к ядру атома электрона требует затраты очень большой энергии ионизации (1310 кДж/моль). Это отличает его от щелочных металлов, сравнитель-

но легко распадающихся с валентным электроном (энергии ионизации щелочных металлов см. в таблице 1).

Кроме того, щелочные металлы не проявляют степени окисления -1 , в отличие от водорода.

С другой стороны, водород проявляет некоторое сходство свойств с p -элементами VII группы периодической таблицы.

Нейтральный атом водорода может присоединять один электрон с образованием отрицательно заряженного гидрид-иона H^- , при этом водород приобретает завершенную электронную конфигурацию инертного газа He ($1s^2$):



Хотя сродство к электрону атома водорода выражено довольно слабо, ионные структуры, имеющие в своем составе ионы H^- (гидриды активных металлов, такие, как $NaNH_2$, CaH_2), являются типичными солями, похожими по свойствам на соответствующие производные фтора или хлора. По физическим свойствам водород также ближе к некоторым галогенам (фтору и хлору): в обычных условиях это газ, его молекулы двухатомны, связь в молекуле неполярная ковалентная. Эти признаки позволяют рассматривать водород как представителя главной подгруппы VII группы. Однако сродство к электрону водорода ($0,754$ эВ) существенно ниже, чем у его аналогов — галогенов (сродство к электрону для фтора $3,398$ эВ, для хлора — $3,615$ эВ), а связь в молекуле H_2 существенно прочнее, чем в молекулах Hal_2 . Поэтому размещение водорода в VII группе таблицы только условно. В большинстве случаев водород помещают одновременно в I и VII группы периодической таблицы элементов, причем в одной из групп символ водорода помещают в скобках.

На самом деле водород не имеет полных аналогов среди элементов, и причисление его к какой-либо группе таблицы носит формальный характер. Строение, положение в таблице и свойства водорода уникальны.

1.1.2. Нахождение в природе

Водород является одним из самых распространенных элементов на Земле и самым распространенным элементом во Вселенной в целом. Он составляет около 80% массы Юпитера, 60% массы Сатурна и около половины массы Солнца. Основной формой существования водорода в космическом пространстве являются отдельные атомы H. По распространенности на Земле водород занимает девятое место среди всех элементов (около 16 атомных процентов от элементов, составляющих атмосферу, гидросферу и

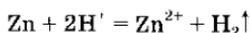
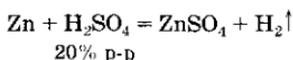
литосферу); тело человека на 9,3% состоит из водорода. Основное количество водорода на Земле находится в связанном состоянии — в составе воды, глины, нефти, природных газов, в составе всех организмов. Свободный водород состоит из молекул H_2 и встречается довольно редко, входя в состав вулканических газов, а также атмосферы (в атмосфере Земли $0,5 \cdot 10^{-4}$ объемн. % водорода).

Небольшие количества водорода образуются при разложении некоторых органических остатков, а также выделяются некоторыми зелеными растениями.

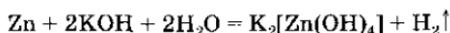
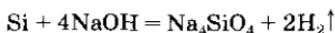
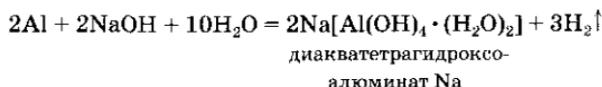
1.1.3. Получение

В лаборатории водород получают следующими способами:

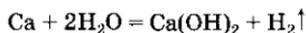
1. Взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений левее водорода (обычно используют Zn) с разбавленными кислотами (соляной или серной). Реакцию проводят обычно в аппарате Киппа, в результате получают водород и соль металла:



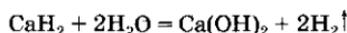
2. Взаимодействие Al, Si и Zn с водными растворами щелочей (KOH или NaOH):



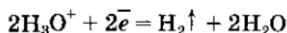
3. Взаимодействие с водой щелочноземельных металлов:



4. Взаимодействие с водой гидридов щелочных и щелочноземельных металлов:



5. Электролиз водных растворов кислот и щелочей; на катоде выделяется водород:



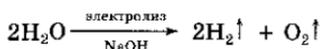
катод

В промышленности водород получают следующими способами:

1. Электролиз водных растворов щелочей и солей, например:



катод анод



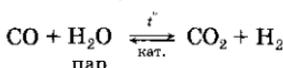
катод анод

2. Пропускание паров воды над раскаленным коксом при температуре 1000°C:



пар

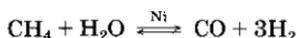
Получаемую смесь CO, H₂ и H₂O (пара), т.н. «водяной газ», пропускают над катализатором Fe₂O₃ при 450°, что позволяет увеличить выход водорода:



пар

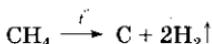
Эту реакцию называют «реакцией сдвига».

3. Конверсия (превращение) метана (из природного газа) при 900–1000°C над катализатором — Ni:

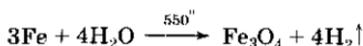
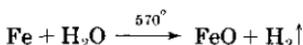


Далее оксид углерода (II) переводят в диоксид углерода (IV) по реакции сдвига, как описано выше. Диоксид углерода (IV) удаляют из смеси газов растворением CO₂ в воде под высоким давлением. Это наиболее дешевый способ получения водорода.

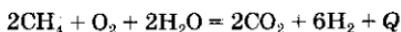
4. Термическое разложение метана (1200°C):



5. Действие паров воды на раскаленное железо:



6. Взаимодействие метана с кислородом и водяным паром (суммарная схема):



7. Глубокое охлаждение коксового газа (до 196°C); при этом все газы, кроме H_2 , конденсируются.

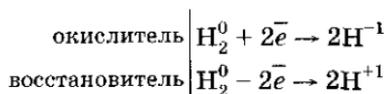
1.1.4. Физические свойства

В обычных условиях водород — это бесцветный газ; он не имеет вкуса и запаха. Молекула водорода имеет очень небольшую массу (относительная молекулярная масса $M_r(\text{H}_2) = 2$) и очень подвижна. Поэтому температура плавления и кипения водорода весьма низка ($t_{\text{пл.}} = -259^\circ\text{C}$), и это самый легкий из газов: 1 л весит 0,09 г; водород в 14,4 раза легче воздуха. Плотность водорода при нормальных условиях составляет 0,0899 г/л.

Характерной особенностью водорода является высокая растворимость его в некоторых металлах, особенно в Ni, Pt и Pd. Один объем палладия может поглотить несколько сотен объемов водорода. Кроме того, для водорода характерна самая высокая скорость диффузии, т.к. его молекулы относительно небольшие и подвижные. При работе с водородом при высоких температурах и давлении необходимо учитывать способность водорода проходить сквозь нагретые металлические части аппаратуры.

1.1.5. Химические свойства

Поскольку атом водорода располагает единственным электроном, то в соединениях он может либо отдавать его (при этом образуется положительный ион — протон H^+), либо присоединять один электрон (с образованием отрицательного иона H^- с электронной конфигурацией гелия). Соответственно водород проявляет степени окисления +1 (наиболее характерна), 0 (в молекуле H_2) и -1 (в гидридах щелочных и щелочноземельных металлов, например, NaH , CaH_2). В химических реакциях водород может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя:



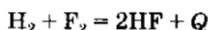
Поскольку в молекуле H_2 атомы водорода связаны прочной ковалентной связью (на разрыв связей в 1 моле водорода необходимо затратить энергию 436 кДж), то в обычных условиях водород проявляет сравнительно низкую реакционную способность

(речь идет о *молекулярном* водороде). *Атомарный* водород значительно активнее молекулярного и при обычных условиях вступает в реакции с неметаллами (S, P и т.д.), восстанавливает оксиды легких металлов, вытесняет некоторые металлы (Cu, Pb, Ag и др.) из их солей, вступает в другие химические реакции, на которые в тех же условиях не способен молекулярный водород — в случае атомарного водорода не приходится затрачивать дополнительную энергию на разрыв связи Н—Н в молекуле H₂. Именно высокая энергия этой связи объясняет устойчивость водорода (H₂) в обычных условиях. Термическая диссоциация молекулы H₂ (разложение при нагревании) происходит при температуре выше 2000°C.

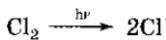
Рассмотрим более подробно химические свойства водорода (H₂).

1. Взаимодействие с неметаллами.

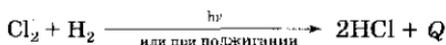
При обычных условиях водород реагирует только с *фтором* (со взрывом даже в темноте).



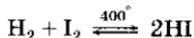
Взаимодействие водорода с *хлором* проходит на свету по цепному механизму (реакция идет со взрывом):



Краткая запись этой реакции:



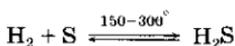
Взаимодействие с *бромом* и *йодом* проходит обратимо и только при нагревании:



С *азотом* водород реагирует обратимо и только в присутствии катализатора (Fe); при высоких температуре и давлении:

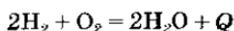


При пропускании водорода через расплавленную *серу* образуется *сероводород*:



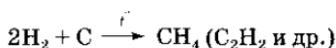
Взаимодействие водорода с кислородом проходит либо при поджигании смеси газов (тогда реакция проходит со взрывом, поэ-

тому смесь водорода с кислородом (2:1 по объему) называют «гремучим газом», либо в присутствии катализатора — мелко раздробленной платины, тогда реакция проходит спокойно и быстро:



Горение водорода в кислороде сопровождается выделением большого количества тепла, при этом достигается температура до 2600°C, что используется при плавлении тугоплавких металлов, кварца и т.д.

При сильном нагревании водород взаимодействует с углеродом (сажей):

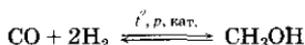
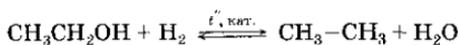
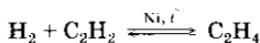


2. Взаимодействие с оксидами металлов (малоактивных — Pb, Cu, Fe, Ni, W и др.):



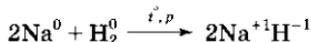
Этот метод применяют для получения металлов высокой чистоты.

3. Взаимодействие с органическими соединениями, как правило, в присутствии катализаторов и при нагревании (гидрирование), а также взаимодействие с оксидом углерода (II):

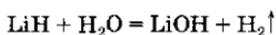


Во всех рассмотренных выше реакциях водород является восстановителем, в получаемых соединениях водород проявляет степень окисления +1.

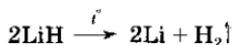
4. При взаимодействии с *активными металлами* водород выступает в роли окислителя, образующиеся гидриды металлов являются типично ионными соединениями, степень окисления водорода в них -1 :



Образующиеся *гидриды* по внешнему виду и многим физическим свойствам похожи на соответствующие галогениды (это белые кристаллические соединения), однако, в отличие от галогенидов металлов, они разлагаются даже в присутствии следов воды с образованием гидроксида и водорода:



При нагревании гидриды металлов разлагаются:



1.1.6. Применение

Ежегодное мировое потребление водорода достигает нескольких миллионов тонн. Большую часть получаемого водорода используют в химической промышленности при получении аммиака, хлороводорода и соляной кислоты, а также метанола. В пищевой промышленности водород используют для гидрирования растительных масел при получении маргарина (твердого пищевого жира).

Водород используют для получения редких металлов из их оксидов (Mo, W), а также особо чистых металлов (Cu).

Водород используют также для получения высоких температур. Кислородно-водородным пламенем режут и сваривают тугоплавкие металлы, плавят кварц и другие тугоплавкие материалы. Экзотермическую реакцию соединения атомарного водорода в молекулу используют для т.н. *атомарно-водородной сварки* металлов (атомарный водород при этом получают, пропуская ток водорода через электрическую дугу, атомы соединяются затем на поверхности металла в молекулы H_2 , нагревая поверхность металла до 3500°C).

Изотопы водорода — дейтерий и тритий — используют в атомной энергетике (термоядерное горючее).

Смесь водорода с гелием обычно заполняют шары-зонды и аэростаты.

Существенную часть водорода (около 10%) используют в нефтяной промышленности для очистки нефти от соединений серы (их гидрируют и затем удаляют).

Жидкий водород используют в качестве ракетного топлива.

1.2. Вода

Наиболее распространенным соединением водорода является вода — оксид водорода H_2O . Общие запасы воды на Земле составляют около 1360 млн. км³. Большая часть воды (97,4%) сосредоточена в океанах и морях. Доля пресной воды — 2,6% от всех запасов воды. Из этой воды большая часть малодоступна (ледяные массивы Южного и Северного полюсов, снега, грунтовые воды) и только 0,014% всего влагозапаса планеты доступно людям (реки, озера, почвенная влага). Атмосфера содержит около 12 тыс. км³ воды в виде пара.

Круговорот воды в природе включает три основных потока: осадки, испарения и влагоперенос.

Вода имеет огромное значение для всего живого на Земле. Более двух третей земной поверхности занято ею. Жизнь на Земле зародилась в воде, став первичной средой для эволюции органического мира. Вода входит в состав всех живых организмов: массовая доля воды в них составляет от 50 до 99%.

Например, тело человека приблизительно на 70% состоит из воды. Морская вода, где развивалась начальная жизнь, очень близка по химическому составу человеческой крови (см. Таблицу 13).

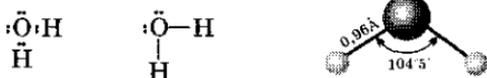
Таблица 13. Химический состав (основные компоненты) воды Мирового океана и крови человека

Химический элемент	Доля (вес. %) от суммы растворенных солей в	
	воде Мирового океана	крови человека
хлор	55,0	49,3
натрий	30,6	30,3
кислород	5,6	9,9
калий	1,1	1,8
кальций	1,2	0,8

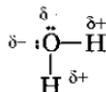
Чистой, без примесей, воды в природе практически не существует. Для получения чистой воды ее «перегоняют»; перегнанную воду называют дистиллированной.

1.2.1. Физические свойства воды.

Строение молекулы воды было подробно рассмотрено в Главе 6.4. Здесь напомним, что в молекуле воды две полярные ковалентные связи Н-О образованы за счет перекрывания двух одноэлектронных p -облаков атома кислорода и одноэлектронных s -облаков двух атомов водорода. За счет sp^3 -гибридизации орбиталей атома кислорода электронные пары располагаются на четырех равноценных орбиталях. Две связывающие электронные пары занимают две sp^3 -орбитали атома кислорода, и еще две орбитали заняты двумя несвязывающими электронными парами.



Отталкивание между неподеленными (несвязывающими) электронными парами приводит к уменьшению (по сравнению с тетраэдрическим, $109^{\circ}28'$) угла между ковалентными связями Н-О в молекуле воды до $104^{\circ}5'$. Таким образом, молекула воды имеет угловое строение; в молекуле четыре полюса зарядов: два отрицательных полюса приходится на две неподеленные пары электронов атома кислорода и два положительных сосредоточены на двух атомах водорода (поскольку кислород более электроотрицателен, чем водород):



Поэтому молекула воды представляет собой диполь, положительно и отрицательно заряженные полюсы которого пространственно разделены ($\mu = 1,85$).

Строение молекулы воды позволяет объяснить многие ее свойства, в частности, структуру и меньшую, по сравнению с жидкой водой при 4°C , плотность льда. Это редкое свойство воды объясняется наличием водородных связей между молекулами воды, приводящим к образованию ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_x$: в состоянии пара $x = 1$, при 0°C $x = 3$, при 4°C $x = 2$. Наличием водородных связей объясняется также аномально высокая температура кипения воды в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$, а также аномально высокая удельная теплоемкость ($4,18$ Дж/г \cdot К). Температура

плавления воды $t_{\text{пл.}} = 0^\circ\text{C}$, температура кипения $t_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C}$, максимальная плотность (4°C) $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Полярность молекулы воды и относительно малые ее размеры приводят к тому, что вода является весьма полярным растворителем, очень хорошим для веществ с ионным или полярным ковалентным типом связи. Электролиты в воде диссоциируют на ионы; растворение и диссоциация веществ в воде сопровождается их гидратацией (образованием оболочек из молекул воды у частиц растворенного вещества).

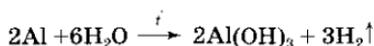
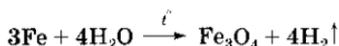
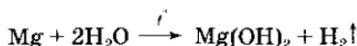
1.2.2. Химические свойства воды

1. Взаимодействие с активными металлами (стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода):

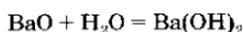
— на холоду со щелочными металлами



— при нагревании (с менее активными; при проведении реакции с Al его необходимо очистить от окисной пленки):

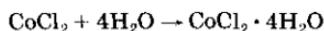


2. Взаимодействие с кислотными и основными оксидами (щелочных и щелочноземельных металлов):

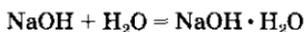
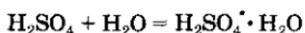


В этих реакциях проявляется амфотерность свойств воды — она может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания.

3. Взаимодействие воды с солями может приводить к образованию гидратов (в кристаллах солей такую воду называют кристаллизационной, а соли — кристаллогидратами) либо к гидролизу солей (см. Главу 16.4), приводящему к их полному разложению:



Способность некоторых веществ к образованию кристаллогидратов широко применяют для связывания воды — такие вещества используют в качестве осушителей, например:



1.3. Пероксид водорода

Еще одно соединение водорода с кислородом, помимо воды, — пероксид водорода, H_2O_2 . Пространственное строение молекулы H_2O_2 представлено на рис. 30.

В обычных условиях пероксид водорода — бесцветная, чуть голубоватая сиропообразная жидкость. Молекулы H_2O_2 сильно ассоциированы за счет образования водородных связей (больше, чем молекулы H_2O , у которых на каждый атом кислорода приходится два (а не один, как в молекуле H_2O_2) атома водорода). Поэтому пероксид водорода — более плотная и вязкая, чем вода, жидкость (ее плотность около $1,5 \text{ г/см}^3$) с большей температурой кипения ($150,2^\circ\text{C}$). Замерзание H_2O_2 сопровождается сжатием, белые кристаллы H_2O_2 плавятся при температуре — $0,5^\circ\text{C}$. С водой H_2O_2 смешивается в любых соотношениях (а также со спиртом). Попадание на кожу крепких растворов H_2O_2 вызывает появление ожогов.

В молекуле H_2O_2 два атома кислорода связаны между собой весьма непрочной связью, что приводит к неустойчивости молекулы. Чистая H_2O_2 и ее концентрированные растворы способны разлагаться на свету со взрывом на воду (более устойчивое соединение) и атомарный кислород, поэтому обычно используют ее водные растворы — 30% (т.н. «пергидроль») и 3%. Разложение H_2O_2 ускоряется в присутствии катализатора (MnO_2 и др.):

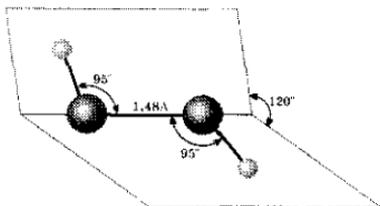
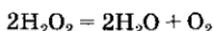
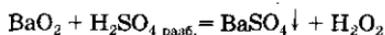
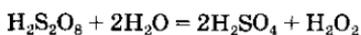


Рис. 30. Пространственная структура молекулы H_2O_2 .

Получают пероксид водорода обычно из пероксида бария (BaO_2), действуя на BaO_2 разбавленной серной кислотой:

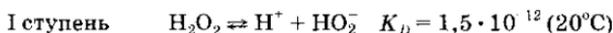


А также взаимодействием с водой надсерной кислоты:



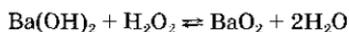
В химических реакциях H_2O_2 проявляет себя как сильный окислитель (наиболее характерно) и как восстановитель (в присутствии более сильного окислителя), а также проявляет очень слабо выраженные кислотные свойства.

Как слабая двухосновная кислота H_2O_2 может диссоциировать по схеме:



Однако по второй ступени H_2O_2 практически не диссоциирует.

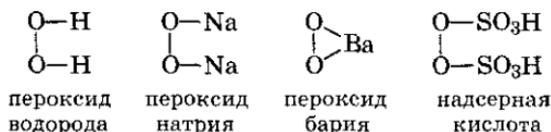
При взаимодействии H_2O_2 с гидроксидами некоторых металлов образуются соответствующие *пероксиды*, которые следует рассматривать как соли пероксида водорода, например:



Пероксидная группировка в подобных реакциях сохраняется.

В отличие от нормальных оксидов, пероксиды взаимодействуют с кислотами с образованием пероксида водорода (см. выше), а не воды.

Если атомы водорода в пероксиде замещены на радикалы кислотного характера, то получаются *надкислоты* — кислоты, имеющие в молекуле пероксидную группировку:



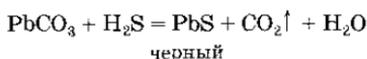
Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода зависят от характера среды (подробно этот вопрос рассмотрен в Главе 10.2).

Применение пероксида водорода основано главным образом на его окисляющем действии. Схематически окислительный распад H_2O_2 может быть представлен следующим образом:



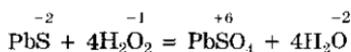
Большую часть производимого пероксида водорода используют для отбеливания различных материалов, которое проводят обычно в очень разбавленных водных растворах H_2O_2 (0,1–1%). В медицине 3% раствор H_2O_2 используют как дезинфицирующее средство. Преимуществами H_2O_2 по сравнению с другими окисли-

телями являются «мягкость» действия и безвредность продуктов восстановления. Очень концентрированные (80% и выше) водные растворы H_2O_2 используют как окислители ракетных топлив, для получения перекисных соединений, для инициирования процессов полимеризации и т.д. Кроме того, H_2O_2 используют для реставрации картин, потемневших от времени из-за образования сульфида свинца (II): если при написании картины были использованы свинцовые белила — карбонат свинца (II), то со временем он взаимодействует с сероводородом, содержащимся в воздухе:



и картина темнеет.

При обработке поверхности картины раствором H_2O_2 черный сульфид свинца (II) превращается в белый сульфат свинца (II) по реакции:



2

Галогены. Галогеноводороды. Галогениды. Кислородсодержащие соединения галогенов

2.1. Галогены

F 9 Фтор 18,998 $2s^2 2p^5$	Cl 17 Хлор 35,453 $3s^2 3p^5$	Br 35 Бром 79,904 $4s^2 4p^5$	I 53 Иод 126,904 $5s^2 5p^5$
At 85 Астат 209,987 $6s^2 6p^5$			

2.1.1. Общая характеристика

Главную подгруппу VII группы периодической системы Д.И.Менделеева образуют *p*-элементы фтор, хлор, бром, иод и астат; их общее название — галогены. Все они, кроме астата, встречаются в природе. Их природные изотопы ^{19}F , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{127}I . Астат был получен искусственным путем в 1940 г., он радиоактивен и пока мало изучен (по-гречески астатос — неустойчивый; продолжительность жизни самого устойчивого ^{210}At около 12 часов). Существование астата было предсказано Д.И.Менделеевым. Строение внешнего уровня электронной оболочки атомов галогенов описывается формулой: $ns^2 np^5$. Сходство в строении валентного уровня электронной оболочки атомов галогенов определяет и сходство свойств галогенов; различие в их свойствах объясняется усложнением строения электронной оболочки с увеличением заряда ядра атомов. Действительно, увеличение числа заполняемых электронных уровней приводит к увеличению атомных радиусов и удалению валентных электронов от

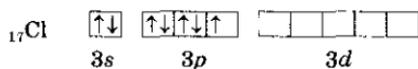
Таблица 14. Свойства элементов подгруппы галогенов

Свойства	Фтор F	Хлор Cl	Бром Br	Иод I	Астат At
1. Порядковый номер	9	17	35	53	85
2. Радиус атома, нм	0,072	0,099	0,114	0,133	0,150
3. Энергия ионизации атома, эВ	17,42	13,01	11,84	10,45	9,2
4. Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
5. Степень окисления в соединениях	-1	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7	-1; +1; +3; +5; +7

ядра. Соответственно в ряду F — Cl — Br — I — At с увеличением атомных радиусов падает величина энергии ионизации атомов и относительная электроотрицательность (см. Таблицу 14).

На валентном уровне атомов 7 электронов, т.е. для достижения конфигурации инертного газа не хватает одного электрона. Действительно, наиболее характерная степень окисления атомов галогенов равна -1, поскольку атомы галогенов легко присоединяют один электрон (соединения с металлами и водородом). С другой стороны, наличие 7 валентных электронов позволяет атомам галогенов проявлять в соединениях положительные степени окисления: +1, +3, +5 и +7. Единственный галоген, никогда не проявляющий положительной степени окисления, — фтор, самый электроотрицательный из всех элементов. Валентный уровень его электронной оболочки расположен на самом маленьком (из всех галогенов) расстоянии от ядра; кроме того, атом фтора не располагает свободными электронными орбиталями: ${}_9\text{F} - s^2 2s^2 2p^5$. Поэтому степени окисления фтора в соединениях либо 0 (в молекуле F_2), либо -1.

Атомы остальных галогенов (помимо фтора) имеют вакантные орбитали на внешних уровнях своих электронных оболочек. Для хлора, например, строение валентной электронной оболочки выражается схемой:



В возбужденном состоянии электроны валентного уровня могут занимать вакантные орбитали *d*-подуровня (их пять). Распаривание электронов каждой орбитали приводит к увеличению валентности на две единицы. Количество свободных орбиталей позволяет распарить все 7 валентных электронов, следовательно, хлор и его электронные аналоги могут отдавать на образование ковалентных связей 1, 3, 5 или 7 неспаренных электронов. Высшая степень окисления хлора, брома и иода в соединениях +7.

Все галогены — типичные неметаллы. В соединениях с атомами других неметаллов галогены образуют полярные ковалентные связи, их связи с наименее электроотрицательными элементами (металлами) — ионные.

С ростом заряда ядра (и, соответственно, с ростом атомного радиуса) сродство к электрону у атомов галогенов уменьшается. Соответственно и уменьшается окислительная активность в ряду $F \rightarrow At$:



В периодах галогены являются самыми электроотрицательными элементами с самыми высокими (в пределах периода) величинами сродства к электрону.

Молекулы галогенов двухатомны Hal_2 , в них каждый из атомов отдает по одному неспаренному *p*-электрону на образование ковалентной неполярной связи:

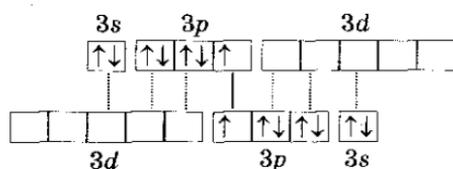


Длина связи $Hal-Hal$ в молекуле увеличивается с ростом атомного радиуса галогена от 0,142 нм в молекуле F_2 до 0,267 нм в молекуле I_2 (см. Таблицу 15). Энергия связи $Hal-Hal$ уменьшается в ряду $Cl_2 > Br_2 > I_2$. Это объясняется тем, что с увеличением длины связи в молекуле уменьшается электростатическое притяжение между атомами. Однако величина энергии связи в молекуле F_2 выпадает из общего ряда — она не больше, а существенно меньше, чем в молекуле Cl_2 . Поскольку размер атомов фтора сравнительно мал, их несвязывающие электронные пары взаимно отталкиваются, что приводит к ослаблению связи $F-F$ и ее невысокой прочности. С другой стороны, усилению связи в молекулах Cl_2 , Br_2 и F_2 способствует, возможно, вклад донорно-акцепторного взаимодействия между атомами; один из атомов может предоставлять свои свободные орбитали валентного слоя для электрон-

Таблица 15. Длины и энергии связи Hal-Hal в молекуле Hal₂.

	Длина связи в молекуле, нм	Энергия связи, кДж/моль
F ₂	0,142	159
Cl ₂	0,199	239
Br ₂	0,228	190
I ₂	0,267	149

ных пар, находящихся на валентном слое другого атома. В результате возможно некоторое смещение электронной плотности, приводящее к усилению прочности связи между атомами в молекуле Cl₂, Br₂ и I₂. Эта гипотеза, однако, нуждается в дальнейших доказательствах.



Величины длин и энергии связей в молекулах галогенов представлены в Таблице 15.

2.1.2. Распространенность в природе

Все галогены химически весьма активны, в свободном состоянии в природе они не встречаются. Галогены существуют в виде солей в земной коре или в виде ионов в морской воде. HCl и HF входят в состав вулканических газов. Среднее содержание фтора и хлора в земной коре составляет около 0,02% (атомных), брома — $3 \cdot 10^{-5}\%$ и иода — $4 \cdot 10^{-6}\%$.

Основная масса фтора распылена по различным горным породам, важнейшей из которых является минерал *флюорит* или *плавиковый шпат* — CaF₂. Человеческий организм содержит фтор в основном в составе зубов (0,01%) и костей. Фтор входит в состав зубной эмали (ее состав близок к формуле Ca₅F(PO₄)₃). Растворимые соединения хлора (в основном NaCl и KCl) на протяжении многих миллионов лет вымывались из горных пород и скапливались в морях и океанах. Усыхание последних привело к образованию мощных залежей NaCl во многих местах земного шара. Содержание хлора в морской воде в среднем составляет

около 1,8 вес. %; человеческий организм содержит 0,25 вес. % хлора. Хлор входит также в состав таких минералов, как *сильвинит* — $m\text{KCl} \cdot n\text{NaCl}$, *карналлит* — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *каинит* — $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и других.

Основными источниками промышленного получения *брома* являются воды некоторых соляных озер (0,01–0,5% атомн. Br) и морская вода (ок. $0,7 \cdot 10^{-2}$ Br). Бром содержится также в виде примесей бромистых соединений в природных месторождениях калийных солей и в буровых водах нефтеносных районов (0,01–0,1% Br).

Основными источниками промышленной добычи *иода* являются буровые воды ($0,3 \cdot 10^{-3}\%$ I) и зола морских водорослей (в морской воде $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ I). Иод имеет огромное значение для нормальной жизнедеятельности организма человека, т.к. входит в состав тироксина — гормона щитовидной железы, определяющего общий темп окислительных процессов в организме. Суточная потребность человека в иоде составляет 100 мг в день; недостаток его может приводить к тяжелым последствиям.

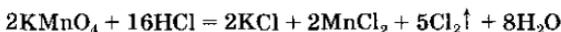
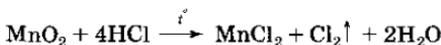
2.1.3. Получение галогенов

1. Свободный *фтор* получают электролизом расплавов фтористых соединений, при этом фтор выделяется на аноде по схеме:



Электролитом служит обычно смесь $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$; процесс проводят при 100°C в стальных электролизерах со стальным катодом и угольным анодом.

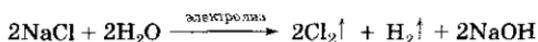
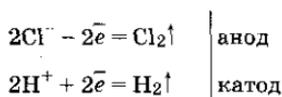
2. В условиях лаборатории *хлор* обычно получают действием MnO_2 или KMnO_4 на соляную кислоту:



Иногда для получения хлора в лаборатории используют другие сильные окислители, например, PbO_2 , KClO_3 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

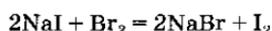
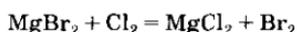
3. Промышленный способ получения свободного хлора основан на электролизе расплава ($t_{\text{пл.}} = 801^\circ\text{C}$) NaCl (этот способ позволяет получить свободный хлор на аноде и металлический натрий на катоде) или концентрированного раствора NaCl . При электролизе водного концентрированного состава NaCl на аноде выделяется хлор, а в прикатодном пространстве выделяется водород

и образуется NaOH (в этом случае NaOH называют *каустической содой*):

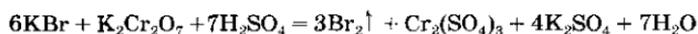
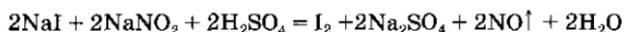


Чтобы пространственно разделить получающиеся хлор и NaOH, анодное пространство отделяют от катодного асбестовой диафрагмой, не пропускающей молекулы Cl_2 , но не препятствующей прохождению ионов.

4. Поскольку более химически активные галогены вытесняют менее активные из растворов солей галогеноводородных кислот, этим пользуются при получении *иода* и *брома*:



5. При получении *иода* из природных источников (буровые воды и водоросли) обычно используют сильные окислители в кислой среде; так же получают и бром в лабораторных условиях:



2.1.4. Физические свойства галогенов

Некоторые физические свойства приведены в Таблице 16.

Как видно из таблицы, с увеличением атомных радиусов в ряду F — Cl — Br — I увеличивается температура кипения и плавления соответствующих простых веществ, меняется их агрегатное состояние; в нормальных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, иод — кристаллическое вещество. В том же ряду увеличивается электрическая проводимость.

Все галогены обладают резким запахом, все они токсичны, особенно фтор и хлор.

Все галогены очень летучие, поскольку их молекулы связаны только слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

При нагревании иода происходит его возгонка — испарение твердого вещества и образование кристаллов из пара, минуя жидкое состояние. Это связано с тем, что тройная точка на диаграмме состояния иода соответствует температуре 116°C и давлению 90 мм рт. ст. (0,132 атм). Следовательно, для получения жидкого иода необходимо создать такие условия, чтобы парциальное дав-

Таблица 16. Свойства простых веществ подгруппы галогенов

Свойства	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
1. Температура плавления, °С	-219,7	-101,0	-7,3	+113,6
2. Температура кипения, °С	-188,2	-34,0	+59,2	+185,5
3. Агрегатное состояние	газ	газ	жидкость	твердое вещество
4. Цвет	почти бесцветный, слабый желто-зеленый оттенок	желто-зеленый	красно-бурый	черно-серый, в парах фиолетовый
5. Растворимость в воде	химически взаимодействует $2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$	1 объем H ₂ O растворяет 2,3 объема Cl ₂ химическое взаимодействие $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$	плохо растворим 35 г/л	очень плохо растворим 0,3 г/л

ление его паров превышало 90 мм рт.ст. — это достигается нагреванием достаточно большого количества кристаллов иода в колбе с узким горлом.

Поскольку молекулы галогенов неполярны, все галогены хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как четыреххлористый углерод и бензол.

2.1.5. Химические свойства галогенов

Все галогены являются сильными окислителями, *окислительная способность в ряду галогенов уменьшается от фтора к иоду* (см. выше). Самым сильным окислителем является фтор. Действительно, связь в молекуле F₂ — самая слабая из всех молекул галогенов (энергия связи F-F в молекуле F₂ составляет всего 159 кДж/моль). В то же время связь F в соединениях с другими элементами очень прочная (F — самый электроотрицательный из всех элементов и поэтому громче всех других атомов удерживает приобретенный дополнительный электрон). Например, энергия связи H-F составляет 565 кДж/моль. Это означает, что на разру-

шение связи в молекуле F_2 затрачивается значительно меньше энергии, чем ее выделяется при образовании связей фтора в новых соединениях. В результате химическая активность фтора настолько велика, что непосредственно фтор не реагирует только с гелием, неоном и аргоном, а также с O_2 , N_2 и алмазом.

Рассмотрим химические свойства галогенов более подробно.

Взаимодействие с металлами

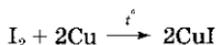
Фтор взаимодействует со всеми металлами без исключения, однако взаимодействие часто ограничивается образованием плотной пленки фторидов на поверхности металлов, которая предохраняет металл от дальнейшего разъедания. Поэтому Fe, Cu, Ni, Al и Zn на холоду практически устойчивы по отношению к F_2 в отсутствии воды. Многие металлы в атмосфере фтора самовоспламеняются, выделяя значительное количество теплоты.

Хотя *хлор* менее активен, чем фтор, и он является сильным окислителем, многие металлы горят в хлоре. Например, при выпанивании в банку с хлором (он тяжелее воздуха в 25 раз) порошка сурьмы возникает «золотой дождь» и образуется белый дым ($SbCl_3$):

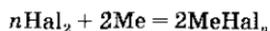


При полном отсутствии влаги Cl_2 не взаимодействует с Fe, поэтому хлор хранят в стальных баллонах.

Бром по химической активности приближается к фтору и хлору. *Иод* значительно менее активен и взаимодействует с металлами только при нагревании, например:



В общем виде взаимодействие металлов с галогенами описывается уравнением:



В большинстве случаев эта реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$). Образующиеся галогениды металлов являются типичными солями.

Взаимодействие с неметаллами

Самый сильный из окислителей — фтор — реагирует даже с инертными газами с образованием соответствующих фторидов. Лучше всего изучены фториды ксенона: XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 ; они получаются при взаимодействии Xe с F_2 под действием электрического разряда или УФ-облучения.

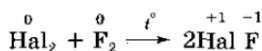
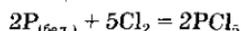
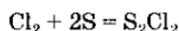
Непосредственно с кислородом и с азотом галогены не реагируют, однако при пропускании через смесь газов F_2 и O_2 тихого электрического разряда (смесь охлаждают жидким воздухом) удается получить оранжевые кристаллы дифтордиоксида F_2O_2 . F_2O_2 устойчив только при температуре ниже $-80^\circ C$ (при повышении температуры разлагается на элементы).

С большинством неметаллов фтор и хлор реагируют весьма энергично (например, кремний, фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе), бром менее химически активен (хотя с некоторыми неметаллами, например фосфором, способен реагировать при обычных условиях), а иод взаимодействует только с некоторыми неметаллами (не считая галогенов — см. ниже), и только при нагревании и обратимо.

С уменьшением химической активности галогенов уменьшается теплота образования соответствующих галогенидов. Например:



Иод с кремнием не взаимодействует. Взаимодействие галогенов с неметаллами приводит к образованию галогенидов неметаллов; взаимодействие галогенов с фтором (при нагревании) приводит к образованию фторидов галогенов (в них степень окисления хлора, брома и иода +1, фтора -1). В роли восстановителя выступает элемент с меньшей электроотрицательностью:



При взаимодействии галогенов между собой образуются *интергалогены*, например:



Все соединения такого типа сравнительно малоустойчивы и чрезвычайно реакционноспособны.

Рассмотрим взаимодействие галогенов с *водородом*.

Реакция водорода с фтором проходит обычно со взрывом даже в темноте и при охлаждении:

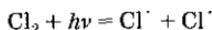


Температура бесцветного пламени, возникающего при взаимодействии H_2 с F_2 , достигает $4500^\circ C$.

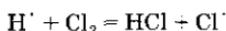
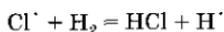
Взаимодействие хлора с водородом при обычных условиях протекает крайне медленно:



При нагревании смеси газов или сильном ее освещении (прямой солнечный свет) реакция сопровождается взрывом, поскольку протекает по **цепному механизму**. На первой стадии реакции молекула хлора диссоциирует на атомы за счет энергии облучения (фотонов) или нагревания:

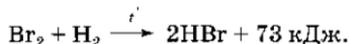


Затем атомы хлора взаимодействуют с молекулами H_2 с образованием HCl и атомарного водорода. При этом возникает цепь последовательных реакций, на каждой стадии которых возникает частица — инициатор следующей стадии процесса:

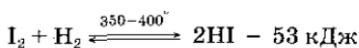


Огромную роль в установлении механизма цепных реакций сыграл выдающийся русский ученый Н.Н.Семенов (лауреат Нобелевской премии 1956 г.).

Бром реагирует с водородом только при нагревании:

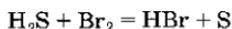


Реакция *иода* с водородом эндотермическая, происходит только при сильном нагревании и обратимо:



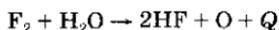
Взаимодействие со сложными веществами

От водородных соединений других элементов галогены способны отнимать водород, например:

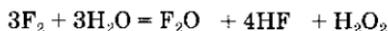


Фтор разлагает большинство оксидов с вытеснением кислорода.

Рассмотрим взаимодействие галогенов с *водой* (оксидом водорода). Фтор реагирует с водой со взрывом, вытесняя из молекулы H_2O атомарный кислород:

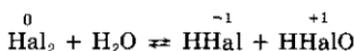


Атомы кислорода взаимодействуют друг с другом (с образованием O_2), а также с молекулами H_2O и F_2 с образованием пероксида водорода, *оксида фтора* F_2O и озона, например:



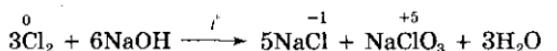
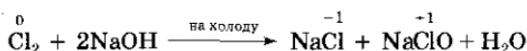
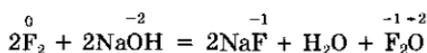
F_2O — бесцветный газ с запахом, похожим на запах озона, является сильнейшим окислителем и очень ядовит.

Взаимодействие хлора и брома с водой проходит по реакции диспропорционирования:

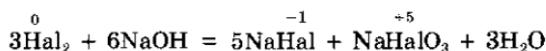


Образующаяся смесь веществ называется «хлорной» или «бромной» водой; иод в воде практически не растворяется и не взаимодействует с ней, поэтому «иодной» воды не бывает.

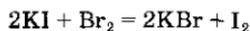
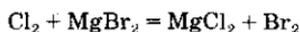
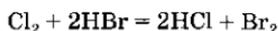
Аналогично галогены взаимодействуют с растворами щелочей:



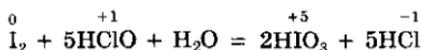
Для иода и брома:



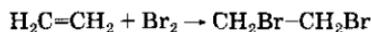
Поскольку реакционная способность галогенидов в ряду от F_2 до I_2 падает, более активные галогены способны вытеснять менее активные из растворов галогеноводородных кислот и их солей.



Иод может проявлять в реакциях восстановительные свойства, например:

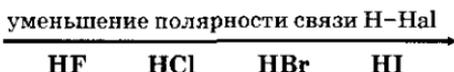


В практической химии широко используется способность галогенов присоединяться к непредельным соединениям по кратным связям, часто для этого используют бром как наиболее «мягкий» реагент:



2.2. Галогеноводороды

Галогеноводородами называют соединения водорода с галогенами, общая формула галогеноводородов HHal . Связь H-Hal ковалентная полярная, с увеличением атомного радиуса галогена полярность связи уменьшается, т.к. уменьшается разница электроотрицательностей атомов водорода и галогена:



В том же ряду падает энергия связи HHal (см. таблицу 17).

Все галогеноводороды, кроме фтороводорода, в нормальных условиях представляют собой бесцветные газы с резким запахом, легко смешивающиеся с водой (см. Таблицу 17). *Фтороводород* — бесцветная, подвижная и легколетучая жидкость. Аномально высокая температура кипения фторида водорода (как и другие отличия его свойств от свойств остальных галогеноводородов) объясняется ассоциированностью его молекул за счет образования водородных связей (см. Главу 6.7). Высокая полярность молекулы HF ($\mu = 1,91$) и склонность к образованию водородных связей делают жидкий HF прекрасным высокополярным растворителем. Растворы воды и солей в жидком HF хорошо проводят электрический ток благодаря диссоциации этих веществ, например:

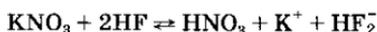
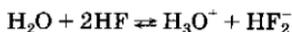
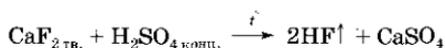


Таблица 17. Свойства галогеноводородов

	Галогеноводород			
	HF	HCl	HBr	HI
Температура кипения, °C	20	-85	-67	-35
Энергия связи H-Hal , кДж/моль	562	431	366	299
Растворимость в воде, 0°C $nV_{\text{HHal}} : 1V_{\text{H}_2\text{O}}$	смешивается в любых соотношениях	500:1	600:1	450:1
Межъядерное расстояние, Å	0,92	1,28	1,41	1,62

Гидрофторид ион HF_2^- имеет линейную структуру с атомом водорода в центре. Тенденция к образованию иона HF_2^- является характерной особенностью фтороводорода, во многом определяющая уникальность его свойств.

В промышленности HF и HCl получают действием концентрированной H_2SO_4 на твердые галогениды по реакции:



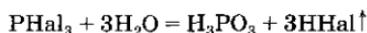
Этот метод не используют для получения HBr и HI из-за окисления их серной кислотой.

Хлороводород получают также прямым взаимодействием (сжиганием) простых веществ:



Этот процесс используют в промышленности для получения соляной кислоты HCl (см. ниже). Температура пламени при горении водорода в хлоре достигает 2200°C .

Бромид и иодид водорода получают гидролизом соответствующих галогенидов фосфора по схеме:

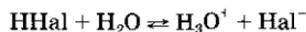


Необходимые галогениды фосфора получают по реакции красного фосфора с иодом или бромом, например:

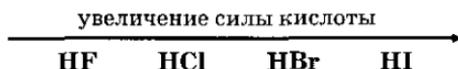


При растворении галогеноводородов в воде образуются растворы соответствующих *галогеноводородных кислот* (см. таблицу 18).

Из таблицы хорошо видно, что все галогеноводородные кислоты, кроме плавиковой, относятся к числу сильных: они диссоциируют в воде почти полностью по схеме:



Сила кислот увеличивается в ряду

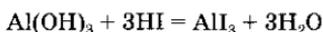
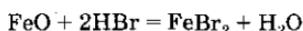
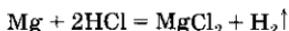


Плавиковая кислота мало диссоциирована в воде из-за образования более прочных водородных связей между молекулами HF ; это слабая кислота.

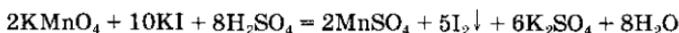
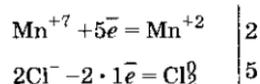
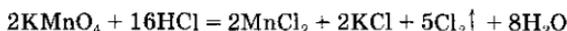
Таблица 18. Названия галогеноводородных кислот и их солей

	Название кислоты	Название соли	Константа диссоциации кислоты	Степень диссоциации в 0,1 Н растворе, %
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид	$6,7 \cdot 10^{-4}$	8,0
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид	$1 \cdot 10^7$	92,6
HBr	бромоводородная	бромид	$1 \cdot 10^9$	93,5

В химических реакциях галогеноводородные кислоты проявляют все свойства *сильных кислот*: взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода (и не взаимодействуют с остальными), с оксидами и гидроксидами металлов, с некоторыми основаниями Льюиса и солями, например:



Поскольку в галогенид-ионах атомы галогена проявляют максимально возможную отрицательную степень окисления -1 , то в окислительно-восстановительных реакциях кислоты типа HNaI могут только окисляться. Восстановительная активность в ряду $\text{Cl}^- \text{---} \text{Br}^- \text{---} \text{I}^-$ повышается. Например, иодоводородную кислоту молекулярный кислород окисляет даже при комнатной температуре, с бромоводородной реагирует медленнее, а соляную кислоту не окисляет совсем. Для окисления соляной кислоты нужны более сильные окислители, такие, как MnO_2 , KMnO_4 и др.



Именно тот факт, что HI и HBr являются сильными восстановителями, делает невозможным их получение из твердых галоген-

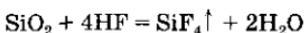
нидов действием концентрированной H_2SO_4 (как в случае HCl и HF). Ион Br^- восстанавливает H_2SO_4 до SO_2 , еще более сильный восстановитель I^- — до H_2S :



Особое место в ряду галогеноводородных кислот занимает *плавиковая кислота*, обладающая некоторыми, только ей присущими свойствами.

Во-первых, благодаря склонности к образованию ионов HF_2^- , обусловленной исключительно сильными водородными связями, плавиковая кислота образует два ряда солей — средние (например, KF) и кислые (типа KHF_2). Для HF вообще характерно присоединение к фторидам активных металлов. Продукты имеют, по-видимому, строение, отвечающее формуле $K[F(HF)]$ с водородными связями между ионом F^- и молекулами HF ; эти соединения обычно легко кристаллизуются и плавятся без разложения.

Второй отличительной особенностью плавиковой кислоты является ее взаимодействие с оксидом кремния (IV), при этом образуется газообразный фторид кремния:



Поэтому плавиковую кислоту следует получать и хранить не в стеклянной, а в пластиковой посуде. Работа с плавиковой кислотой требует исключительной аккуратности, т.к. при попадании на кожу она вызывает плохо заживающие язвы.

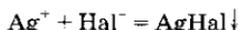
2.3. Галогениды

Все галогениды металлов являются солями — тугоплавкими кристаллическими веществами с ионным типом связи $Me-Hal$. Галогениды неметаллов могут быть газами, жидкостями или легкоплавкими твердыми веществами, для них характерен полярный ковалентный тип связей.

Исключая галогениды серебра и свинца, все галогениды металлов хорошо растворимы в воде. Исключением являются также фториды: AgF хорошо растворяется в воде, а фториды таких металлов, как Ca , Mg , Sr и др., нерастворимы. В ряду хлориды —

бромиды — иодиды растворимость малорастворимых солей уменьшается.

Поскольку галогениды (кроме AgF) серебра малорастворимы, то реакцию типа:



используют как качественную реакцию на галогенид-ионы. Характерными особенностями образовавшихся осадков галогенидов являются следующие.

1. AgCl — творожистый осадок белого цвета, растворимый в аммиаке:



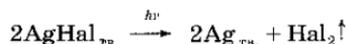
Подкисление раствора приводит к разрушению комплекса и выпадению осадка AgCl :



2. AgBr — желтовато-белый осадок, быстро темнеет на свету.

3. AgI — осадок желтого цвета.

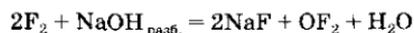
Характерной особенностью галогенидов серебра является их неустойчивость на свету.



Разложение под действием солнечного света бромида серебра (наиболее чувствительного среди других галогенидов) лежит в основе черно-белой фотографии. AgCl и AgI также используются как светочувствительные материалы.

2.4. Кислородсодержащие соединения галогенов

Кислородсодержащие соединения известны для всех галогенов. Самый электроотрицательный из элементов — фтор — проявляет в соединениях с кислородом степень окисления -1 . Известно несколько соединений фтора с кислородом, но в обычных условиях устойчив только *дифторид кислорода* (оксид фтора) OF_2 . Его получают по реакции:



Это сильнейший окислитель. При взаимодействии с водяным паром при нагревании OF_2 взрывается:

Таблица 19. Оксиды галогенов и соответствующие кислоты

Галогены	Классификация соединений	Соединения галогенов со степенью окисления				
		+1	+3	+4	+5	+7
Cl ₂	оксид	Cl ₂ O	—	ClO ₂	—	Cl ₂ O ₇
	кислота	HClO	HClO ₂	—	HClO ₃	HClO ₄
	соль	NaClO	NaClO ₂	—	NaClO ₃	NaClO ₄
Br ₂	оксид	Br ₂ O	—	BrO ₂	—	—
	кислота	HBrO	HBrO ₂ *	—	HBrO ₃	HBrO ₄
	соль	NaBrO	NaBrO ₂ *	—	NaBrO ₃	NaBrO ₄
I ₂	оксид	I ₂ O**	—	IO ₂	I ₂ O ₅	—
	кислота	HIО	HIО ₂ *	—	HIО ₃	HIО ₄
	соль	NaIO	NaIO ₂ *	—	NaIO ₃	NaIO ₄

* — ионы BrO₂⁻ и IO₂⁻ очень неустойчивы.

** — известен только в форме соединения с пиридином: I₂O · 4C₅H₅N



В воде OF₂ почти не растворяется; отвечающая этому оксиду кислота (HOФ — фторноватистая) и ее соли не получены.

Остальные галогены проявляют в соединениях с кислородом (вторым по электроотрицательности элементом) положительные степени окисления — от +1 до +7 (по числу валентных электронов). Почти все известные кислородсодержащие соединения галогенов (типичные приведены в Таблице 19) получены косвенным путем.

Все оксиды галогенов являются более или менее неустойчивыми, часто взрывчатыми соединениями. Как известно, их получают при осторожном обезвоживании соответствующих кислот, например:

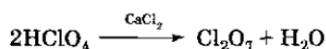
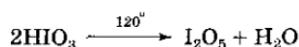
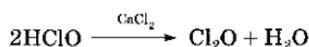
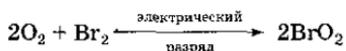


Таблица 20. Кислородсодержащие кислоты хлора

Кислота	Название	Название солей	Константа диссоциации
HClO	хлорноватистая	гипохлориты	$2,8 \cdot 10^{-8}$
HClO ₂	хлористая	хлориты	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO ₃	хлорноватая	хлораты	$\approx 1 \cdot 10^1$
HClO ₄	хлорная	перхлораты	$\approx 1 \cdot 10^{10}$

Оксиды брома можно получить, пропуская тлеющий электрический разряд через смесь газов, например:



Реакцию проводят при сильном охлаждении, т.к. все оксиды брома устойчивы только при низких температурах.

Наиболее важными из всех кислородсодержащих соединений галогенов являются соединения хлора. Рассмотрим их более подробно.

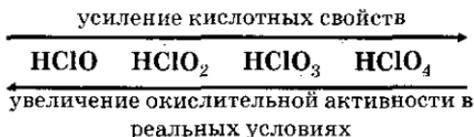
Известны четыре кислородсодержащие кислоты хлора общей формулы HClO_n, где n = 1–4. Константы диссоциации и названия кислот и их солей приведены в таблице 20.

Сила кислот резко увеличивается с увеличением степени окисления атома хлора: если HClO является очень слабой кислотой, то HClO₄ — одна из самых сильных из всех известных кислот. Разница в силе кислот (т.е. в прочности связи Н–О) объясняется следующим образом. Чем больше атомов кислорода связано с атомом хлора, тем сильнее оттянута часть электронной плотности от атома Cl к атомам O и, следовательно, тем сильнее смещение электронной плотности связи Н–О в сторону кислорода. Результатом является ослабление связи Н–О, поэтому хлорная кислота почти полностью диссоциирована в водных растворах.

Окислительная активность в ряду кислот HClO — HClO₂ — HClO₃ — HClO₄, обусловленная окислительной способностью атома галогена, увеличивается с увеличением степени окисления хлора. Однако в значительно большей степени окислительная активность кислот общей формулы HClO обусловлена тем, что при их разложении выделяется атомарный кислород — очень активный окислитель.

Устойчивость кислот в ряду от HClO к HClO₄ увеличивается: HClO существует только в очень разбавленных растворах, а

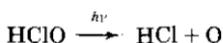
HClO_4 известна в безводном состоянии. Следовательно, в реальных условиях — на свету, при комнатной температуре — окислительная активность кислородных кислот хлора увеличивается в ряду от HClO_4 к HClO :



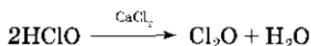
И сама HClO , и ее соли — очень сильные окислители. В ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ устойчивость, окислительная активность и кислотный характер уменьшаются. Иодноватистая кислота даже обладает амфотерными свойствами. Все эти кислоты известны только в очень разбавленных растворах желтоватого или зеленоватого цвета.

Распад HClO может идти тремя независимыми путями:

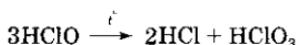
1. под действием прямого солнечного света или катализаторов



2. в присутствии водоотнимающих веществ



3. при нагревании



Для соответствующих кислот брома и иода характерен распад по первому и третьему пути.

HClO_3 и близкая к ней по свойствам HBrO_3 — сильные кислоты и энергичные окислители, известные только в растворах. HIO_3 существует в виде кристаллов, ее кислотные и окислительные свойства выражены гораздо слабее. Растворимость солей кислот в ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ обычно уменьшается, все они не являются окислителями в щелочных и нейтральных средах.

Хлорная кислота HClO_4 может быть получена действием концентрированной H_2SO_4 на перхлорат калия:



HClO_4 — бесцветная, дымящая на воздухе, взрывоопасная жидкость. Это самая сильная из всех неорганических кислот. Водные растворы ее вполне устойчивы и не обнаруживают окислительных свойств, соли ее в основном хорошо растворяются в воде. Аналогичные соединения для брома практически не изуче-

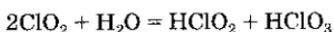
ны, однако HIO_4 и ее соли — периодаты — изучены хорошо. HIO_4 может быть получена электролизом раствора HIO_3 по схеме:



Кислотные свойства HIO_4 слабее, чем у HClO_4 , но значительно сильнее окислительная активность. HIO_4 выделяют в виде бесцветного кристаллогидрата $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Среди разнообразных кислородных соединений хлора рассмотрим наиболее известные (и широко применяемые) — *диоксид хлора* (ClO_2), *бертолетову соль* — хлорат калия (KClO_3) и *хлорную известь*.

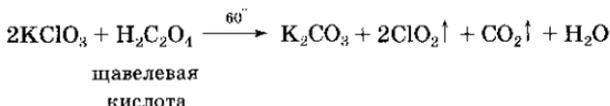
ClO_2 в нормальных условиях газ желто-бурого цвета, при температуре ниже 10°C — жидкость красно-коричневого цвета с характерным запахом. ClO_2 малоустойчив, взрывается на свету, при нагревании или контакте с окислителями, хорошо растворим в воде. Разбавленные растворы устойчивы в темноте, но на свету медленно разлагаются:



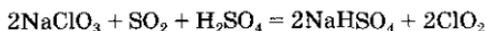
Образующаяся хлористая кислота очень неустойчива и разлагается по схеме:



В лаборатории ClO_2 *получают* по реакции:

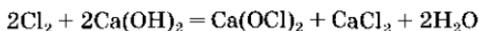


Промышленный метод получения ClO_2 основан на реакции:

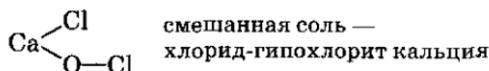


Используют диоксид хлора в основном для отбеливания и стерилизации различных материалов (муки, бумажной массы и т. д.).

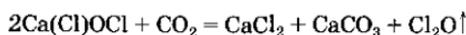
Широко используется для отбеливания и дезинфекции *хлорная* (или *белильная*) *известь*, получаемая при взаимодействии хлора с «гашеной известью» — $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Реально продукт, получаемый хлорированием гидроксида кальция, является смесью соединений, образованных молекулами $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кристаллизационной воды; формально его состав выражают формулой $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$:



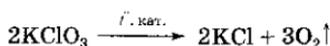
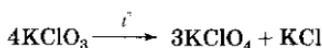
На воздухе хлорная известь медленно разлагается по схеме:



Бертолетову соль (KClO_3) получают при пропускании хлора через горячий раствор щелочи:



Малорастворимую KClO_3 высаживают охлаждением раствора. При нагревании бертолетова соль разлагается:



Смеси KClO_3 с горючими веществами (серой, фосфором, углем) взрываются при ударе. Используют KClO_3 в основном при производстве спичек (в составе спичечной «головки» около 50 вес. % KClO_3) и в пиротехнике.

2.5. Применение галогенов и их соединений

Фтор применяют для приготовления охлаждающих жидкостей — фреонов (например, CCl_2F_2). Жидкий фтор и его оксид F_2O используют как эффективные окислители в ракетных топливах. Соли фтора вводят в состав зубных паст для укрепления зубной эмали. Плавиковую кислоту используют для нанесения различных надписей на стекло, а также для удаления песка SiO_2 с металлического литья.

Замена атомов водорода на атомы фтора в молекулах различных углеводородов приводит к созданию материалов, обладающих совершенно уникальными свойствами. Это, например, *тефлон* — политетрафторэтилен — $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, его получают полимеризацией тетрафторэтилена. Тефлон обладает очень высокой химической стойкостью, электроизоляционными свойствами и малым коэффициентом трения. Некоторые фторуглероды обладают аномально высокой способностью к растворению газов, в том числе O_2 — на этом основано их использование в качестве кровезаменителей (т.н. «голубая кровь»).

Хлор используют при получении соляной кислоты, для отбеливания бумаги и тканей, для получения отбеливающих и дезин-

фицирующих веществ, для очистки воды. Хлорорганические продукты входят в состав лекарств, красок, пластмасс. Некоторые хлорорганические соединения используют в качестве растворителей (например, четыреххлористый углерод CCl_4 , дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и другие).

Хлориды металлов используются человеком в различных сферах жизнедеятельности. Например, хлориды алюминия и ртути (AlCl_3 и HgCl_2) часто используют в органических синтезах. Разбавленный раствор HgCl_2 (сулема) применяют как сильное дезинфицирующее средство. Безводный CaCl_2 — прекрасный осушитель (кристаллогидрат — $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). AgCl используют в фотографии. Наконец, поваренная соль — это хлорид натрия (NaCl).

Бром широко применяют в органическом синтезе. Бромид серебра используют в кино- и фотопромышленности. Бромиды используют в медицине в качестве успокаивающего средства.

Иод (в виде спиртового раствора I_2 с добавлением водного раствора KI) широко используют в медицине. Иодид серебра AgI (как и AgBr) используют при изготовлении фотоматериалов. Ежедневное потребление иодида (обычно — KI) необходимо для обеспечения нормальной жизнедеятельности человека (около 100 мг KI в день).

3

Кислород. Изотопы кислорода. Оксиды и пероксиды. Озон

3.1. Общая характеристика подгруппы кислорода

O 8 Кислород 15,9994(3) $2s^2 2p^4$	S 16 Сера 32,066(6) $3s^2 3p^4$	Se 34 Селен 78,96(3) $4s^2 4p^4$	Te 52 Теллур 127,60(3) $5s^2 5p^4$
Po 84 Полоний 208,9824 $6s^2 6p^4$			

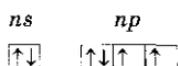
Главную подгруппу VI группы периодической системы составляют кислород, сера, селен, теллур (эти четыре элемента иногда называют «халькогенами» — рождающими медь) и радиоактивный полоний. Все эти элементы встречаются в природе, причем каждый из них имеет несколько природных изотопов. Исключение составляет полоний: все его изотопы радиоактивны, а в природе встречается только один — ^{210}Po (продолжительность жизни около 200 дней). Природный селен состоит из шести изотопов с массовыми числами 74 (0,9%), 76 (9,0%), 77 (7,6%), 78 (23,5%), 80 (49,8%) и 82 (9,2%). У теллура восемь природных изотопов, наиболее распространен ^{128}Te (32,81) и ^{130}Te (34,5%). У серы четыре стабильных изотопа ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%) и ^{36}S (0,02%). Наконец, у кислорода три природных изотопа: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,048%) и ^{18}O (0,192%), все они стабильны.

Все члены главной подгруппы VI группы — *p*-элементы, строение валентного уровня их электронных оболочек отвечает фор-

Таблица 21. Свойства атомов элементов подгруппы кислорода

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Относительная электроотрицательность
O	0,066	13,61	3,50
S	0,104	10,36	2,50
Se	0,117	9,75	2,40
Te	0,137	9,01	2,10
Po	0,164	8,43	1,76

муле ns^2np^4 , причем по орбиталям валентные электроны распределены следующим образом:



Поскольку атом кислорода не обладает свободными d -орбиталями (строение его электронной оболочки $1s^22s^22p^4$), то в соединениях он проявляет степень окисления $+2$ (в соединениях с фтором), 0 (в молекуле O_2), -1 (в пероксидах) и в соединениях со всеми остальными элементами -2 .

Атомы остальных элементов подгруппы обладают вакантными d -орбиталями и потому в соединениях способны проявлять степень окисления -2 , 0 , $+2$, $+4$ и $+6$ (за счет распаривания электронов p и s -подуровней валентного уровня).

Для завершения валентного уровня атомам элементов подгруппы не хватает двух электронов, что определяет их окислительную активность, которая резко падает с увеличением атомного номера элемента (и, соответственно, атомного радиуса — см. Таблицу 21) при переходе от кислорода к полонию.

Соответственно в ряду от кислорода к полонию усиливаются восстановительные свойства элементов. Кислород (второй после фтора по значению электроотрицательностей среди всех элементов) проявляет в реакциях со всеми элементами, кроме фтора, сильнейшую окислительную активность, это типичный неметалл. К неметаллам относят также серу; селен и теллур занимают по свойствам промежуточное положение между металлами и неметаллами. В реакциях с сильными окислителями они выступают в роли восстановителей, в присутствии сильных восстановителей — в роли окислителей. Полоний проявляет свойства типичного металла.

В соединениях с водородом элементы подгруппы кислорода проявляют степень окисления -2 , их общая формула H_2R : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , а водные растворы их обладают свойствами слабых кислот. Вода является амфотерным электролитом (диссоциирует с образованием ионов H_3O^+ и OH^-), остальные кислоты диссоциируют в основном по первой ступени:



С увеличением радиусов атомов элементов в ряду от O к Te (свойства соединений Po мало изучены) энергия связи H—R уменьшается, что приводит к увеличению в той же последовательности силы кислот.

В соединении с кислородом и другими типичными неметаллами элементы подгруппы проявляют обычно степени окисления $+4$ и $+6$, что соответствует двум типам оксидов: RO_2 и RO_3 , которым, в свою очередь, соответствуют кислоты общей формулы H_2RO_3 и H_2RO_4 .

Сила кислот убывает в ряду от H_2SO_3 к H_2TeO_3 и от H_2SO_4 к H_2TeO_4 ; все они проявляют свойства окислителей; кислоты типа H_2RO_3 могут быть восстановителями в присутствии более сильных окислителей.

3.2. Распространенность в природе

Кислород является наиболее распространенным элементом земной коры. Атмосфера на 23 вес. % состоит из кислорода, вода — на 89%, глина — на 56%. На долю кислорода в земной коре (включая атмосферу, гидросферу и литосферу — часть твердой земной коры, доступной непосредственному изучению) приходится 52,3 ат. %. В свободном виде кислород существует в двух аллотропных модификациях: O_2 — кислород и O_3 — озон.

Содержание серы в земной коре составляет около 0,03 ат. %, что относит ее к довольно распространенным элементам. Большая часть серы в природе встречается в составе различных минералов — сернистых соединений (наиболее распространен пирит — FeS_2) и сернокислых соединений (например, гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Соединения серы входят в состав вулканических газов и в состав воды многих минеральных источников. Встречаются также самородные месторождения серы. Кроме того, сера входит в состав белков и, следовательно, в состав живых организмов. Изотопный состав метеоритной серы очень близок к земному.

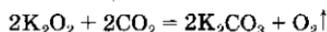
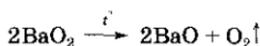
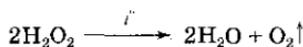
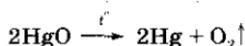
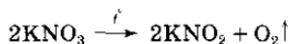
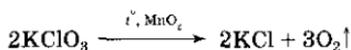
Селен и теллур самостоятельно в земной коре встречаются крайне редко, в основном в виде примесей к аналогичным минералам серы¹. Их содержание в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$ ат. % и $1 \cdot 10^{-7}$ ат. % — для Se и Te соответственно. Содержание полония в земной коре составляет около $2 \cdot 10^{-15}$ %.

Остановимся подробно на свойствах важнейших элементов подгруппы кислорода — на свойствах кислорода и серы.

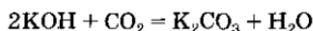
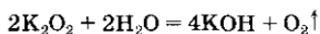
3.3. Кислород, его соединения

3.3.1. Получение

В лабораторных условиях кислород получают разложением сравнительно непрочных, но богатых кислородом соединений (солей, оксидов и пероксидов), например:



Последняя реакция проходит в две стадии в присутствии воды, именно эта реакция используется для регенерации кислорода из выдыхаемого CO_2 в космических кораблях:



Суммарное уравнение представлено выше.

Для получения кислорода в промышленности используют либо электролиз воды, либо глубокое охлаждение и дальнейшее фракционирование воздуха. Сначала из жидкого воздуха испаря-

1 В природе селен и теллур всегда сопутствуют друг другу. Это отражено в названиях элементов: теллур от лат. «теллур» — земля, «селен» — по-гречески — Луна, спутник Земли.

ется азот (его температура кипения -195°C), при этом в жидкой фракции остается почти чистый кислород (его $t_{\text{кип.}} = -183^{\circ}\text{C}$).

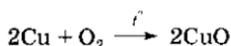
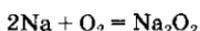
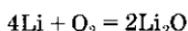
3.3.2. Физические свойства

При нормальных условиях кислород — газ без вкуса, запаха и цвета, немного тяжелее воздуха. Растворимость кислорода в воде относительно невелика: при 0°C в 100 объемах воды растворяется около 5 объемов O_2 , при 20°C — около 3. Жидкий кислород ($t_{\text{кип.}} = -183^{\circ}\text{C}$) голубого цвета, он втягивается в магнитное поле (обладает парамагнитными свойствами). Твердый кислород ($t_{\text{пл.}} = -219^{\circ}\text{C}$) имеет кристаллическую структуру, он также голубого цвета.

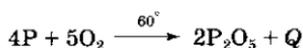
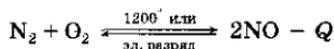
3.3.3. Химические свойства

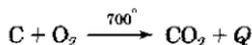
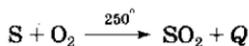
Благодаря высокой электроотрицательности кислород является весьма сильным окислителем, реагируя практически со всеми элементами, кроме инертных газов, золота и платины. Большинство реакций соединения веществ с кислородом (в узком смысле слова такие реакции называют окислением) сопровождается выделением тепла и света — такие процессы называют горением.

1. Взаимодействие с металлами. Кислород реагирует со всеми металлами, кроме Au и Pt, с образованием основных оксидов или пероксидов (в случае активных металлов). Cs самовозгорается на воздухе (за счет взаимодействия с кислородом воздуха) при комнатной температуре. Например:

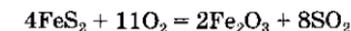


2. Взаимодействие с неметаллами. Кислород реагирует практически со всеми неметаллами (кроме He, Ne и Ar), в большинстве случаев — при нагревании, при этом также образуются оксиды. С галогенами O_2 не реагирует даже при повышенной температуре (см. Главу 2.1.5). Реакция с N_2 проходит только при 1200° или в электрическом разряде:

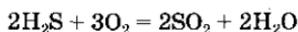
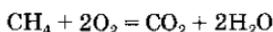




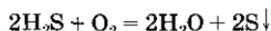
3. Взаимодействие со сложными веществами. Горение сложных веществ в избытке кислорода приводит к образованию оксидов:



железный
колчедан



Под действием кислорода воздуха сероводород окисляется до свободной серы:



Во всех описанных выше реакциях кислород выступает в роли окислителя. Процессы, проходящие с участием кислорода в природе, — горение, ржавление, тление (окисление органических остатков), дыхание — являются окислительно-восстановительными.

3.3.4. Применение кислорода

Все окислительные процессы гораздо энергичнее протекают в чистом кислороде, чем в воздухе. Поэтому кислород широко применяют в металлургической и химической промышленности для интенсификации таких окислительных процессов, как производство азотной и серной кислот, смазочных масел и других, для получения стали из чугуна.

Кислород используют для получения высоких температур; например, для сварки и резки металлов чаще всего используют горение смеси кислорода с ацетиленом (температура пламени ацетиленовой горелки достигает 3200°C).

Жидкий кислород используют в качестве окислителя ракетного топлива. В медицине кислород используют при лечении больных с затрудненным дыханием.

3.4. Оксиды и пероксиды

Бинарные соединения элементов с кислородом, не имеющие пероксидной группировки (связанных между собой атомов кислорода —O—O—) известны практически для всех элементов, кроме He,

Ne и Ar. Оксиды и пероксиды (бинарные соединения элементов с кислородом, атомы кислорода в которых связаны между собой) были рассмотрены в Главе 9.2. Здесь напомним, что различают солеобразующие и несолеобразующие оксиды, последние не образуют гидратов (такие, как NO, CO и др.). В свою очередь, солеобразующие оксиды делят (по характеру их гидратов) на кислотные (оксиды неметаллов и некоторых переходных металлов в высоких степенях окисления, такие, как CrO_3 , Mn_2O_7 и др.), основные (оксиды металлов) и амфотерные (обладают свойствами тех и других оксидов).

В нормальных условиях оксиды могут быть газами (как SO_2 , CO), жидкостями (как H_2O) или твердыми веществами (все оксиды металлов и некоторых неметаллов, например, P_2O_5).

Химические свойства и методы получения оксидов также рассмотрены в Главе 9.2.

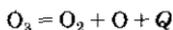
3.5. Озон

Озон — это простое вещество, аллотропная модификация кислорода. Молекула озона состоит из трех атомов кислорода: O_3 , его структурная формула $\text{O}=\text{O}-\text{O}$, угол между связями равен 117° , одна из связей делокализована.

Озон — голубоватый газ с характерным запахом¹ (озон по-гречески — пахучий), был впервые получен в 1840 г., его свойства существенно отличаются от свойств кислорода.

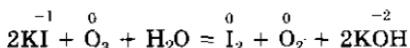
В жидком состоянии он темно-синего цвета ($t_{\text{кип.}} = -110^\circ\text{C}$), а в твердом — почти черного ($t_{\text{пл.}} = -192^\circ\text{C}$), очень взрывоопасный (взрывается от удара). Озон гораздо лучше кислорода растворяется в воде (45 объемов O_3 в 100 объемах H_2O при 20°C), и, в отличие от кислорода, он очень токсичен. Длительное пребывание в помещении, атмосфера которого содержит более $1 \cdot 10^{-5}$ об. % озона, вызывает головную боль, воспаление глаз, кровотечение из носа.

Химические свойства озона определяются тем, что молекула O_3 легко распадается с выделением атомарного кислорода, поэтому озон является очень сильным окислителем, более сильным, чем молекулярный кислород:



1 Слой озона, образующегося из кислорода под действием ультрафиолетового излучения Солнца, окружает Землю на высоте 25 км от поверхности.

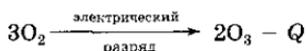
В реакциях окисления один атом кислорода присоединяет электронную пару, а два других образуют молекулу O_2 . Химическая активность озона настолько велика, что он окисляет даже золото до Au_2O , серебро до Ag_2O_2 и иодид-ион в растворе KI до свободного иода¹ (для кислорода эти реакции неизвестны):



Взаимодействие с пероксидом водорода проходит по реакции:



Получают озон, пропуская тихий электрический разряд через чистый сухой кислород:



Применение озона основано на его дезинфицирующем и отбеливающем действии.

¹ Реакция O_3 с KI является качественной реакцией на озон; выделение свободного I_2 фиксируют по посинению крахмального раствора.

4

Сера. Сероводород, сульфиды, гидросульфиды. Оксиды серы (IV) и (VI). Сернистая и серная кислоты и их соли. Эфиры серной кислоты. Тиосульфат натрия

4.1. Сера

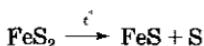
4.1.1. Получение

Сера встречается в природе либо в свободном состоянии (месторождения серы довольно редки, основные — в Италии (остров Сицилия), в США, в СНГ — в Средней Азии, Поволжье и Крыму), либо в составе минералов сульфидов и сульфатов.

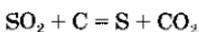
S	16
Сера	
32,066(6)	
$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	

Наиболее часто встречаются следующие серосодержащие минералы: PbS — *свинцовый блеск*; Cu₂S — *медный блеск*; Ag₂S — *серебряный блеск*; ZnS — *цинковая обманка*; CdS — *кадмиевая обманка*; FeS₂ — *железный колчедан (пирит)*; Cu₂FeS₂ — *халькопирит*; HgS — *киноварь*; CaSO₄ · 2H₂O — *гипс*; Na₂SO₄ · 10H₂O — *мирабилит (глауберова соль)*; MgSO₄ · H₂O — *кизерит*.

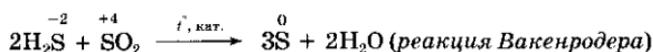
1. Добыча серы из породы, содержащей серу. Метод использовали еще в Древнем Египте и затем в Средние века, к началу XX в. был разработан метод подземной выплавки серы, однако он применим только к очень богатым месторождениям и очень неэкономичен.
2. Получение серы из природных минералов. Метод основан на термическом разложении сульфидов с образованием свободной серы, например:



3. Восстановление диоксида серы (IV) углеродом (SO₂ — побочный продукт при выплавке металлов из сернистых руд):



4. Окисление сероводорода недостатком кислорода либо диоксидом серы (IV) в смеси SO_2 и H_2O (отходящие пары металлургических и коксовых печей):



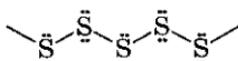
Последняя реакция проходит также в природе при извержении вулканов (H_2S и SO_2 входят в состав вулканических газов).

5. Выделение из природного газа, нефти и сопутствующих нефтепродуктов.

4.1.1. Физические свойства

В нормальных условиях сера — это хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета, легкоплавкое ($t_{\text{пл.}} = 119^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 445^\circ\text{C}$), плохо проводящее тепло и электрический ток. Сера не растворяется в воде и других полярных растворителях, но хорошо растворима в неполярных: сероуглероде CS_2 , бензоле и некоторых других.

В простом веществе атомы серы объединены в цепочке S_n ; связь между атомами (каждый из них имеет два неспаренных электрона) — ковалентная неполярная:



Цепочки могут быть замкнутыми или открытыми, отсюда — наличие нескольких аллотропных модификаций серы: ромбической, моноклинной и пластической серы.

Наиболее устойчивой модификацией является ромбическая сера (S_8). Это обычная желтая сера, молекулы которой (замкнутые цепочки S_8) кристаллизуются в ромбической системе ($\rho = 2,07 \text{ г/см}^3$), ее температура плавления (при быстром нагревании) $112,8^\circ\text{C}$. При температуре выше $95,6^\circ\text{C}$ устойчива моноклинная сера (S_8) — ее игольчатые кристаллы моноклинной системы бледно-желтого цвета ($\rho = 1,96 \text{ г/см}^3$), они плавятся при $119,3^\circ\text{C}$ (см. рис. 31).

При дальнейшем нагревании (выше $t_{\text{пл.}}$) сера претерпевает следующие изменения. При температуре от $t_{\text{пл.}}$ до $\approx 160^\circ\text{C}$ расплавленная сера — это желтая легкоподвижная жидкость; ее молекулы по-прежнему замкнутые цепочки S_8 . При 160°C кольца S_8 начинают разрываться, соединяясь между собой с образованием длинных (до нескольких тысяч атомов) цепей. Вязкость расплава

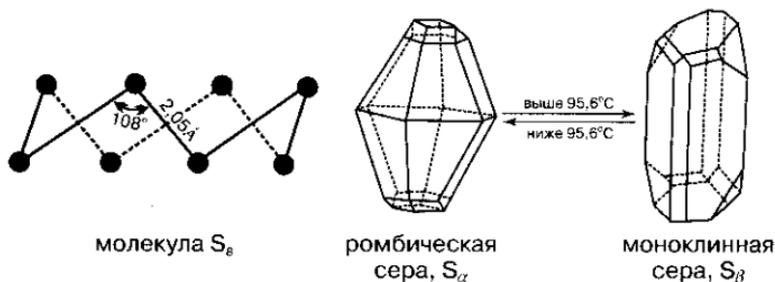


Рис.31. Строение молекулы серы S_8 и характерные формы ее кристаллов.

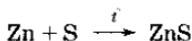
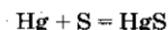
серы резко увеличивается, цвет меняется на темно-коричневый. Если такой расплав быстро охладить, образуется *пластическая сера* — коричневая пластичная масса, образованная длинными гибкими цепочками из атомов серы. Эта модификация неустойчива и со временем кристаллизуется, превращаясь в ромбическую серу. Дальнейшее нагревание приводит к уменьшению длины цепей, в парах серы (при $t > 445^\circ\text{C}$) существует равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 и S_2 . С увеличением температуры пара доля крупных молекул уменьшается, и при $t \approx 900^\circ\text{C}$ соломенно-желтые пары серы состоят только из молекул S_2 .

4.1.2. Химические свойства

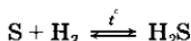
На внешнем уровне электронной оболочки атома серы 6 электронов: $3s^2 3p^4$, для завершения оболочки не хватает 2 электронов. Это означает, что в соединениях с менее электроотрицательными атомами (металлы, водород и некоторые неметаллы) сера проявляет степень окисления -2 . В соединениях с более электроотрицательными атомами (галогены, кислород и азот) сера проявляет положительные степени окисления ($+2$, $+4$ и $+6$).

В нормальных условиях химическая активность серы невелика; при нагревании сера весьма активна и может быть как окислителем, так и восстановителем.

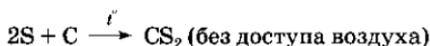
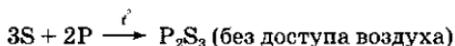
1. Взаимодействие с металлами (кроме Au и Pt) приводит к образованию соответствующих сульфидов; с Au и Pt не реагирует:



2. Взаимодействие с неметаллами. С водородом в нормальных условиях сера не реагирует; при 350°C идет обратимая реакция с образованием сероводорода:



В этих реакциях проявляются окислительные свойства серы, так же, как и во взаимодействии с такими неметаллами, как фосфор, кремний и углерод, например:

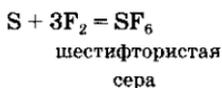


Взаимодействие с кислородом приводит к образованию оксида серы (IV):



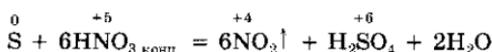
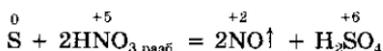
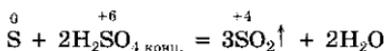
Реакция начинается только при нагревании (серу поджигают). В этой реакции (как и в реакциях с галогенами) сера выступает в роли восстановителя.

Химическая активность серы по отношению к галогенам падает в ряду от F к I: с фтором сера реагирует при комнатной температуре, с хлором и бромом — при нагревании, соединение с иодом не получено.



SF_6 — исключительно инертный газ без запаха и цвета, не токсичен. С азотом и благородными газами сера не взаимодействует.

3. При взаимодействии со сложными веществами (окислителями) сера также проявляет свойства восстановителя:



При кипячении в щелочах сера растворяется с образованием сульфидов и сульфитов (реакция диспропорционирования):



4.1.3. Применение

Серу применяют для получения серной кислоты (более половины всей добываемой серы), для вулканизации каучука (при этом каучук превращается в резину); сера входит в состав спичечных головок и черного пороха.

В сельском хозяйстве серу (в виде тонкого порошка — т.н. «серного цвета») используют для борьбы с болезнями хлопчатника и винограда.

Как лекарственное вещество сера входит в состав некоторых мазей, кроме того, ее принимают при некоторых нарушениях обмена веществ.

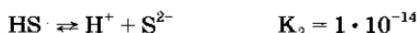
4.2. Сероводород, сульфиды, гидросульфиды.

4.2.1. Сероводород

Как и молекула воды, молекула сероводорода имеет угловую форму с атомом серы в центре; угол между полярными ковалентными связями составляет 92° . Однако, в отличие от воды, молекулы H_2S не способны к образованию между собой водородных связей. Электроотрицательность атома кислорода (3,5 по шкале Полинга) существенно выше, чем у атома серы (2,6). Поэтому смещение электронной плотности в молекуле H_2S (в отличие от H_2O) не приводит к появлению достаточных для образования водородных связей эффективных зарядов на атомах S и H (ЭО водорода 2,1 по Полингу).

Физические свойства

В промышленных условиях сероводород — бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц ($t_{пл.} = -86^\circ C$, $t_{кип.} = -60^\circ C$). Отсутствие водородных связей объясняет столь низкую (по сравнению с водой) температуру кипения, а также плохую растворимость H_2S в воде (при $20^\circ C$ 3 объема сероводорода растворяется в 1 объеме воды). Раствор сероводорода в воде называют *сероводородной кислотой*. Это очень слабая двухосновная кислота (слабее угольной), преобладает диссоциация по первой ступени:

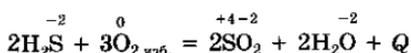


Сероводород очень токсичен. При содержании его в воздухе более чем 0,1% наступают тяжелые отравления, в предельных случаях — смерть от удушья.

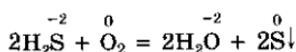
Химические свойства

В реакциях сероводород проявляет свойства *сильного восстановителя* (степень окисления серы -2).

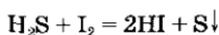
1. При нагревании до 300°C H_2S на воздухе воспламеняется; его смеси с воздухом (от 4 до 45 об. % H_2S) взрывоопасны.



При недостатке O_2 и в растворе H_2S окисляется до свободной серы (раствор мутнеет):



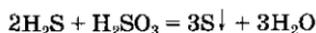
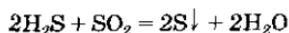
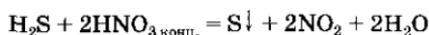
2. При взаимодействии с Br_2 и I_2 сероводород также окисляется до свободной серы:



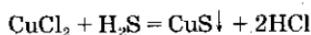
Сероводородная кислота также сильный восстановитель:



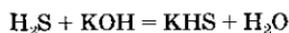
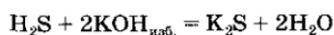
3. В целом большинство окислителей окисляют H_2S с образованием серы:



4. Взаимодействие с солями тяжелых металлов с образованием сульфидов:

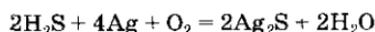


5. Взаимодействие с растворами щелочей с образованием сульфидов или гидросульфидов:



6. При *сильном* нагревании H_2S почти полностью разлагается на молекулярный водород и серу.

7. Серебро взаимодействует с H_2S :

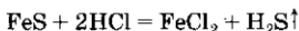


Нахождение в природе

Сероводород образуется при гниении серосодержащих остатков животного и растительного происхождения. Кроме того, сероводород входит в состав вулканических газов, а также содержится в воде некоторых минеральных источников.

Получение

1. Взаимодействие разбавленных кислот (соляной или серной) с сульфидом железа (II):



2. Гидролиз сульфида алюминия (на холоде):



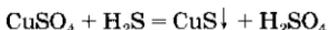
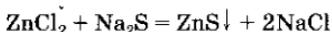
4.2.2. Сульфиды и гидросульфиды

Будучи двухосновной, сероводородная кислота образует два ряда солей:

- средние — сульфиды (CuS , Na_2S);
- кислые — гидросульфиды (NaHS).

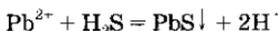
Сульфиды могут быть получены:

- непосредственно из элементов (см. выше);
- взаимодействием H_2S со щелочами (см. выше);
- обменной реакцией солей тяжелых металлов с H_2S или с Na_2S :



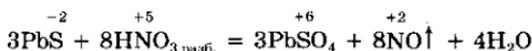
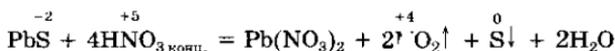
Большая часть гидросульфидов хорошо растворима в воде, так же как и сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Сульфиды тяжелых металлов либо практически нерастворимы, либо малорастворимы в воде, многие имеют характерную окраску. CuS и PbS — черную, SnS — коричневую, Al_2S_3 — оранжевую, MnS — розовую, CdS — желтую, ZnS — белую. Это позволяет использовать реакцию с H_2S как *качественную на ионы тяжелых металлов*, например, на ионы свинца Pb^{2+} :



В свою очередь, реакция с растворимыми солями свинца является *качественной на сероводород или ионы S^{2-}* .

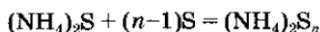
При взаимодействии с окислителями сульфиды проявляют свойства типичных восстановителей:



В водных растворах сульфиды (соли слабой кислоты) подвергаются гидролизу:



При растирании серы с крепким раствором сульфида можно получить соответствующий *полисульфид*, например:



Наиболее изучены полисульфиды щелочных металлов и аммония.

4.3. Оксид серы и сернистая кислота

Степень окисления +4 сера проявляет в таких соединениях, как оксид серы (IV) SO_2 , (т.н. сернистый газ), сернистая кислота H_2SO_3 и ее соли (сульфиты и гидросульфиты). Поскольку атом серы в этих соединениях проявляет промежуточную степень окисления, то в реакциях (в зависимости от окислительно-восстановительных свойств других реагентов) соединения S^{+4} способны выступать как в роли окислителей, так и в роли восстановителей. Кроме того, они вступают в реакции, идущие без изменения степеней окисления атомов реагентов.

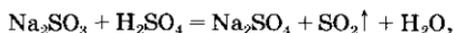
4.3.1. Оксид серы (IV)

Молекула SO_2 имеет форму равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине: $O=\overset{S}{\underset{120^\circ}{\text{O}}}$. В нормальных условиях SO_2 — бесцветный газ с характерным резким запахом (запах загорающей спички), $t_{\text{кип.}} = -10^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -75^\circ\text{C}$.

Растворимость SO_2 в воде довольно велика — 40 объемов газа растворяется в 1 объеме воды (н.у.) с образованием сернистой кислоты, существующей (как и угольная) только в растворе. SO_2 весьма токсичен¹.

Получение SO_2

1. Промышленный способ получения SO_2 — сжигание серы или обжиг сульфидов, в основном — пирита (см.).
2. В лабораторных условиях SO_2 получают действием на сульфиты серной кислоты (вытеснение из солей — сульфитов и гидросульфитов — более сильной кислотой):

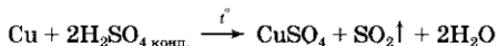


1 Интересно, что чувствительность по отношению к SO_2 весьма различна как у людей, так и у растений. Наиболее устойчивы по отношению к SO_2 береза и дуб, наименее — сосна и ель. Наиболее чувствительны к SO_2 розы.

так как $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$



3. Действие серной кислоты на малоактивные металлы при нагревании, например:



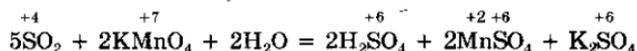
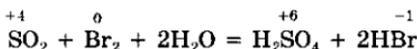
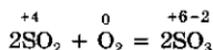
Химические свойства

Химическая активность SO_2 весьма велика, степень окисления серы S^{+4} в реакциях может повышаться, понижаться или оставаться неизменной.

1. Без изменения степени окисления проходят те реакции SO_2 , в которых он проявляет общие свойства кислотного оксида:

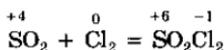
- взаимодействие с водой;
- взаимодействие с основными оксидами;
- взаимодействие со щелочами.

2. Наиболее ярко выражены восстановительные свойства SO_2 ; степень окисления серы в таких реакциях повышается:

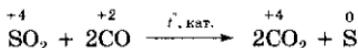


Последняя реакция является *качественной на SO_2 и на сульфит-ион SO_3^{2-}* (обесцвечивание раствора).

Непосредственное взаимодействие с Cl_2 ведет к образованию хлористого сульфурла SO_2Cl_2 :



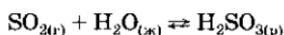
3. В присутствии сильных восстановителей SO_2 способен проявлять окислительные свойства; например, для извлечения серы из отходящих газов металлургической промышленности используют восстановление SO_2 оксидом углерода (II):



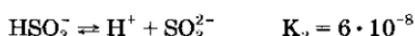
С понижением степени окисления серы (с +4 до 0) идет также реакция SO_2 с H_2S (см. выше).

4.3.2. Сернистая кислота и ее соли

Сернистая кислота образуется при взаимодействии SO_2 с водой и существует только в виде растворов (в свободном состоянии не выделена), реакция обратима:



Это неустойчивая двухосновная кислота средней силы:

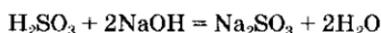
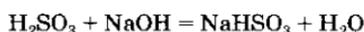


Потому в водном растворе сернистого газа одновременно существуют равновесия:



Растворы H_2SO_3 всегда имеют резкий запах, обусловленный наличием химически не связанного водой SO_2 .

При нагревании равновесие смещается влево вплоть до полного удаления сернистого газа (при кипячении). Добавление щелочей смещает указанные равновесия вправо (OH^- ионами связываются ионы H^+); при этом образуются кислые соли — гидросульфиты (в недостатке щелочи) или сульфиты (полная нейтрализация):

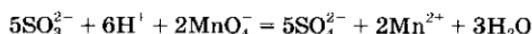


Как и сернистый газ, сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями, хотя в присутствии более сильных восстановителей способны проявлять свойства окислителя.

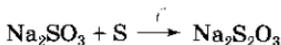
1. Взаимодействие с кислородом

2. Взаимодействие с такими окислителями, как KMnO_4 , Br_2 , I_2 , проходит практически мгновенно:

Обесцвечивание раствора KMnO_4 — качественная реакция на сульфит ионы:



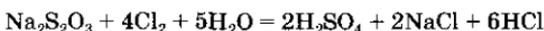
3. Взаимодействие с серой (при кипячении) приводит к образованию тиосульфатов (другое название — гипосульфиты) — солей серноватистой (тиосерной) кислоты):



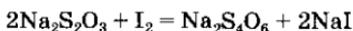
В образующемся соединении сера проявляет разные степени окисления: +6 и -2. Структурная формула $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пока не выяснена, это



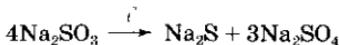
Гипосульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ широко используется в фотографии (*фиксаж*) и как сильный восстановитель:



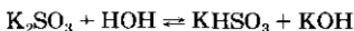
При взаимодействии с более слабыми окислителями образуются соли *тетратионовой кислоты*:



4. Сульфиты подвержены термическому разложению (реакция диспропорционирования):



5. Растворимые в воде сульфиты и гидросульфиты (соли щелочных металлов) подвержены гидролизу (как соли слабой кислоты):



Применение

Основная область применения SO_2 — промышленное получение серной кислоты. Поскольку многие красители образуют бесцветные соединения с SO_2 и с H_2SO_3 , то последние используют как отбеливающие средства (для шелка, спирта, сахара). Губительное действие SO_2 на многие микроорганизмы используют при перевозке и хранении овощей и фруктов.

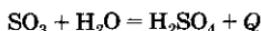
4.4. Оксид серы (VI). Серная кислота. Сульфаты

В оксиде серы (VI), серной кислоте и ее солях сера проявляет высшую положительную степень окисления +6. Следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях эти соединения являются *окислителями*, более или менее сильными, а от силы восстановителя и условий реакции зависит, насколько понизится степень окисления серы в результате реакции.

4.4.1. Оксид серы (VI)

Молекула оксида серы (VI) SO_3 имеет структуру плоского треугольника с атомом серы в центре.

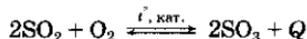
Молекула SO_3 неполярна. В обычных условиях это летучая бесцветная жидкость ($t_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$) с удушающим запахом. При температуре ниже $16,8^\circ\text{C}$ застывает с образованием смеси различных кристаллических модификаций твердого SO_3 . При охлаждении из пара сначала образуется бесцветная, похожая на лед масса, которая затем переходит в белые «шелковистые» кристаллы. Обе модификации на воздухе «дымят» — SO_3 (он очень гигроскопичен) образует с парами воды в воздухе капельки кислоты:



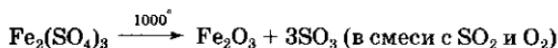
Таким образом, SO_3 является ангидридом серной кислоты. Активно поглощаясь водой, SO_3 также прекрасно растворяется в 100% H_2SO_4 с образованием *олеума* (раствор SO_3 в безводной серной кислоте).

Получение

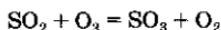
1. Окисление оксида серы (IV) кислородом воздуха при нагревании в присутствии катализатора (см. Получение серной кислоты):



2. Термическое разложение сульфатов



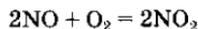
3. Взаимодействие SO_2 с озоном:



4. Для окисления оксида серы (IV) используют также оксид азота (IV) — NO_2 :



Эта реакция лежит в основе исторически первого, т.н. «нитрозного» способа получения серной кислоты. Образующийся оксид азота (II) взаимодействует с кислородом воздуха с образованием NO_2 :



который, возвращаясь в реакцию, вновь участвует в окислении SO_2 до SO_3 . Фактически NO_2 играет роль переносчика кислорода.

Химические свойства

Не останавливаясь подробно на химических свойствах серного ангидрида, отметим, что его химическая активность весьма высока.

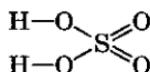
С одной стороны, оксид серы (VI) проявляет все свойства, присущие кислотным оксидам (взаимодействует с водой, основными и амфотерными оксидами и щелочами).

С другой стороны, имея в составе молекулы атом серы в максимальной возможной степени окисления, SO_3 является сильным окислителем (обычно восстанавливается до SO_2).

Применение: серный ангидрид используют в основном для получения серной кислоты.

4.2.2. Серная кислота

Молекула серной кислоты (H_2SO_4) имеет форму искаженного тетраэдра с атомом серы около центра, ее структурная формула:



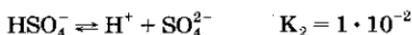
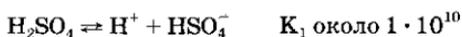
Физические свойства

Серная кислота (100%-ная, т.н. моногидрат) — бесцветная тяжелая маслянистая жидкость ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$ при н.у., $t_{\text{кип.}} = 230^\circ\text{C}$), она не имеет запаха и не летуча. Молекулы H_2SO_4 объединены между собой водородными связями. Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях, при этом образуются устойчивые гидраты общей формулы $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; она очень гигроскопична (поглощает влагу из воздуха, поэтому 100% H_2SO_4 часто используют в качестве осушителя). Безводная H_2SO_4 практически не проводит электрический ток.

Химические свойства

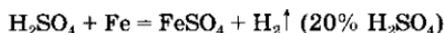
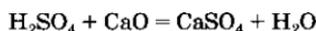
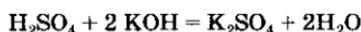
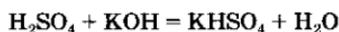
Химическая активность H_2SO_4 чрезвычайно высока.

1. Серная кислота — сильная двухосновная кислота:

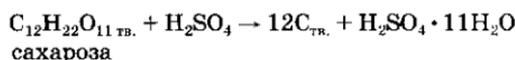


Разбавленная H_2SO_4 обладает всеми свойствами сильных нелетучих кислот (взаимодействует с основными и амфотерными оксидами, со щелочами с образованием соответствующих солей, с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водо-

рода (кроме Pb), вытесняет летучие кислоты из их солей, вытесняет более слабые кислоты из сухих солей):

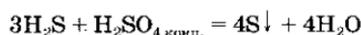
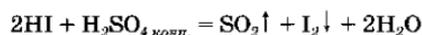


2. 100% -ная серная кислота обладает настолько сильным водоотжимающим действием, что обугливает органические вещества (сахар, бумагу, ткань, дерево), например:



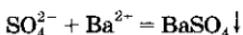
Образование гидратов серной кислоты сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому *при разбавлении ее водой следует всегда лить кислоту в воду, не наоборот.*

3. Концентрированная H_2SO_4 является довольно сильным окислителем (особенно при нагревании). При этом обычно она восстанавливается до SO_2 , хотя в некоторых случаях (например, в реакциях с активными металлами) может восстанавливаться даже до S и H_2S :



При нагревании или без него концентрированная H_2SO_4 вступает во взаимодействие практически со всеми металлами, кроме золота и платиновых металлов. Степень окисления при этом понижается, в зависимости от активности металла, до -2 (H_2S , металлы до Mg), до 0 (S, металлы от Mg до Pb) или до $+4$ (SO_2 , металлы от Pb). Al, Fe и Cr пассивируются концентрированной серной кислотой на холоду (поэтому H_2SO_4 с концентрацией выше 75% перевозят в железной таре), однако при нагревании окисляются серной кислотой с образованием сульфатов этих металлов. Подробно взаимодействие серной кислоты с металлами рассмотрено в Главе 9.3.3.

4. *Качественной реакцией на сульфат-ион* является взаимодействие с растворимыми солями бария, белый кристаллический осадок $BaSO_4$ нерастворим в воде и кислотах:



Получение серной кислоты

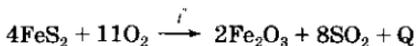
В настоящее время для получения серной кислоты пользуются т.н. *контактным методом*. Этот метод позволяет получить очень чистую H_2SO_4 любой концентрации, а также олеум.

Процесс включает три стадии:

- получение SO_2 ;
- окисление SO_2 до SO_3 ;
- получение H_2SO_4 .

Получение SO_2

SO_2 получают обжигом серного колчедана (пирита) в особых печах:



Поскольку процесс гетерогенный, для его ускорения пирит перед обжигом размельчают и снизу продувают струей обогащенного кислородом воздуха при температуре $900^\circ C$ (т.н. метод кипящего слоя). Получаемый сернистый газ, имеющий примеси O_2 , N_2 , соединений мышьяка (из примесей в сырье) и паров воды, удаляется из сферы реакции. Затем из этой смеси газов (т.н. обжиговый газ) тщательно удаляют соединения мышьяка, пыль и влагу, даже следовые количества которых резко понижают активность катализатора, используемого на следующей стадии процесса.

Очищенный, обогащенный кислородом газ нагревают в теплообменнике до $450^\circ C$ и подают в контактный аппарат.

Окисление SO_2 до SO_3

Реакция окисления SO_2 до SO_3 — обратимый экзотермический процесс:



Следовательно, для смещения равновесия в сторону образования SO_3 реакцию следует проводить при низкой температуре. С другой стороны, при низких температурах скорость реакции ничтожно мала. Применение катализаторов позволяет понизить температуру процесса при достаточно высокой скорости прямой реакции. Применение в качестве катализатора мелко раздробленной платины позволяет проводить процесс окисления SO_2 в SO_3

при 350°C. Катализатор на основе оксида ванадия (V) V_2O_5 (существенно более дешевый, чем Pt, а потому более экономичный) достаточно активен при 400°C.

Таким образом, процесс проводят в контактном аппарате при температуре 400–450°C, пропуская газ через слои размельченного катализатора V_2O_5 . При соблюдении этих условий удается достичь 95% -ного выхода SO_3 .

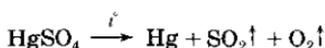
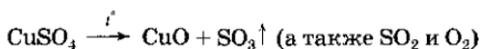
Получение H_2SO_4

Охлажденная в теплообменнике газовая смесь поступает в поглотительную башню, где SO_3 поглощается концентрированной серной кислотой. По мере насыщения образуется сначала безводная H_2SO_4 , а затем олеум, который может содержать до 70% SO_3 . В дальнейшем часть олеума разбавляют до 98% H_2SO_4 и используют в поглотительной башне.

4.4.3. Сульфаты

Серная кислота образует два ряда солей — средние (сульфаты, например, Na_2SO_4) и кислые (гидросульфаты, например, $NaHSO_4$). Большинство солей серной кислоты бесцветно, они хорошо кристаллизуются и растворяются в воде. Малорастворим $CaSO_4$, еще хуже растворяется $PbSO_4$, а $BaSO_4$ практически нерастворим.

Сульфаты таких металлов, как K, Na, Ba и др., не разлагаются даже при нагревании до 1200°C. Сульфаты таких металлов, как Cu, Al, Fe (II), подвергаются термическому разложению на оксид металла и SO_3 ; в $FeSO_4$ Fe (II) окисляется до Fe (III), а сульфаты самых тяжелых металлов разлагаются до металла:



Многие средние сульфаты образуют устойчивые кристаллогидраты. Наиболее широкое применение нашли такие соли серной кислоты, как:

- $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль;
- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс; при нагревании он теряет часть воды и превращается в алебастр ($2CaSO_4 \cdot H_2O$);
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос, вещество ярко-синего цвета;
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос, светло-зеленый;
- $(NH_4)_2SO_4$ и K_2SO_4 используют в качестве азотного и калийного минеральных удобрений.

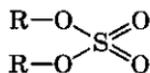
4.4.4. Применение серной кислоты и ее солей

Серную кислоту используют в химической промышленности при производстве пластмасс, красителей, взрывчатых веществ, солей и кислот. Серную кислоту используют также для производства удобрений и для очистки нефтепроводов, ее широко применяют как реагент в органическом синтезе и как осушитель для газов.

Соли серной кислоты широко применяются в различных областях человеческой деятельности — в медицине ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и MgSO_4 — слабительные, раствор MgSO_4 — гипотензивное средство), в сельском хозяйстве ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 — минеральные удобрения; гипс — строительный материал, медный и железный купорос используют для борьбы с вредителями растений и в составе минеральных красок (как и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и PbSO_4 — свинцовые белила) и т. д.

4.5. Эфиры серной кислоты

Диалкилсульфаты — эфиры серной кислоты с общей формулой $(\text{RO})_2\text{SO}_2$:



Это высококипящие жидкости. Низшие диалкилсульфаты растворимы в воде и являются удобными алкилирующими агентами в органическом синтезе.

Диметилсульфат $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ — жидкость с температурой кипения 188°C ($t_{\text{пл.}} = -26,8^\circ\text{C}$), хорошо растворяется в спиртах и плохо — в воде. Получение диметилсульфата основано на взаимодействии 60% -ного олеума с метанолом при 150°C . Его реакция с аммиаком в отсутствие растворителей проходит со взрывом; он сульфатирует некоторые ароматические соединения (например, эфиры фенолов). Является хорошим метилирующим агентом в органическом синтезе, однако при работе с ним следует соблюдать осторожность, т. к. диметилсульфат — канцероген, он поражает глаза, кожу, органы дыхания.

Диэтилсульфат $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ близок по свойствам к диметилсульфату ($t_{\text{кип.}} = 210^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -26^\circ\text{C}$, растворим в спирте, нерастворим в воде). Его получают взаимодействием серной кислоты с этанолом и используют в качестве этилирующего агента. Работа с ним также требует осторожности: он проникает через кожу.

5

Азот. Аммиак, соли аммония, амиды металлов, нитриды. Оксиды азота. Азотистая и азотная кислоты и их соли. Эфиры азотной кислоты.

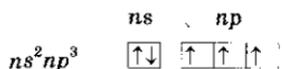
5.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы

N 7 Азот 14,00674(4) $2s^2 2p^3$	P 15 Фосфор 30,973762(4) $3s^2 3p^3$	As 33 Мышьяк 74,92159(2) $4s^2 4p^3$	Sb 51 Сурьма 121,75(3) $5s^2 5p^3$
Bi 83 Висмут 208,98037(3) $6s^2 6p^3$			

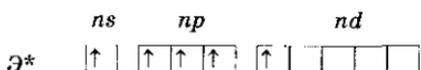
Главную подгруппу V группы периодической таблицы образуют *p*-элементы азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Природные изотопы этих элементов таковы: ^{14}N (99,63%) и ^{15}N (0,37%), ^{31}P (100%), ^{75}As (100%), ^{121}Sb (57,25%) и ^{123}Sb (42,75%) и ^{209}Bi (100%).

Если первые указания на азот как на вещество были получены только в 1772 г., то остальные элементы подгруппы были известны людям с давних времен. Сосуды из сурьмы были найдены при раскопках древнего Вавилона, им около 3000 лет. Получение мышьяка из природного сульфида описано в энциклопедии Зосимоса (Египет, ок. 300 г. до н.э.). Металлический висмут описан алхимиками XV века. Фосфор был открыт в 1669 г.

Рассмотрим электронную структуру атомов элементов подгруппы. На внешнем уровне электронной оболочки атомов пять электронов:



У атомов всех элементов, кроме азота, имеются вакантные *d*-орбитали — распаривая *ns*-электроны за счет свободной *d*-орбитали того же уровня, в возбужденном состоянии атомы этих элементов располагают пятью неспаренными электронами:



Для завершения валентного уровня электронной оболочки им не хватает трех электронов, следовательно, максимально возможная отрицательная степень окисления равна -3 . Однако тенденция к завершению октета у этих элементов выражена слабее, чем у атомов элементов главных подгрупп VI и VII групп (последним не хватает по 2 или 1 электрону до завершения октета). Максимальная положительная степень окисления атомов всех элементов подгруппы, включая азот, равна пяти. Почему азот не стал исключением, хотя в электронной оболочке его атомов нет свободных *d*-орбиталей ($2s^2 2p^3$)? В молекуле, например, NH_4Cl степень окисления азота $+4$, в молекуле HNO_3 она равна $+5$. Дело в том, что атомы в молекуле могут удерживаться не только за счет ковалентных, но и за счет донорно-акцепторных и ионных связей, что и реализуется в подобных соединениях азота. Во-первых, за счет пары *s*-электронов он может образовывать дополнительную ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$ (кроме трех ковалентных за счет неспаренных электронов). Именно поэ-

тому, например, аммиак является основанием Льюиса: $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$

Кроме того, потеряв один электрон, атом азота превращается в положительно заряженный ион азота N^+ с четырьмя неспаренными электронами. Эта возможность реализуется в ионе аммония NH_4^+ . Дополнительные ионные взаимодействия удерживают атомы в молекуле HNO_3 , позволяя азоту проявить степень окисления $+5$, хотя его валентность в этом соединении равна IV. Электронная плотность в молекуле HNO_3 распределена несимметрично между атомами кислорода, в отличие от иона NO_3^- , поэтому соли азотной кислоты более устойчивы, чем сама HNO_3 .

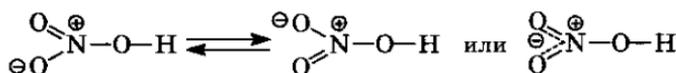


Таблица 22. Физические свойства элементов главной подгруппы V группы

Свойства	азот N ₂	фосфор P	мышьяк As	сурьма Sb	висмут Bi
Атомный радиус, нм	0,052	0,092	0,100	0,119	0,130
Энергия ионизации атома, эВ	14,53	10,48	10,08	8,63	7,28
Температура кипения, °С	-195,8	280 (белый)	615 (возгонка)	1634	1564
Температура плавления, °С	-210	44,1 (белый)	817 (при 3,6 МПа)	631	271
Плотность в твердом состоянии, г/см ³ (-256°С)	1,026	1,80 (белый); 1,88 (желтый); 2,2 (красный)	1,97 (желтый); 5,74 (серый)	6,69	9,8
Цвет	бесцветный	белый*, черный, красный	желтый, серый*, черный	серая*, черная, желтая	красноватый

* — наиболее распространенная модификация при н. у.

Интересно, что ионы N⁺ были найдены в верхних слоях атмосферы.

С ростом величины зарядов ядер атомов в ряду от N к Bi усложняется строение электронных оболочек атомов, увеличиваются атомные радиусы, а потенциалы ионизации уменьшаются (все слабее связь валентных электронов с положительно заряженным ядром атома). Соответственно *металлические свойства в подгруппе резко усиливаются при движении от N к Bi*: если азот и фосфор — типичные неметаллы, то у висмута преобладают металлические свойства. Свойства азота и фосфора вообще настолько отличаются от свойств остальных членов подгруппы, что их обычно рассматривают отдельно, объединяя As, Sb и Bi в подгруппу мышьяка. Мышьяк, сурьма и висмут имеют металлический вид и довольно хорошо проводят тепло и электрический ток.

С усложнением строения атомов закономерно изменяются свойства простых веществ, образованных этими атомами (фос-

фор, мышьяк и сурьма образуют несколько аллотропных модификаций) (см. таблицу 22).

Водородные соединения элементов подгруппы имеют общую формулу RH_3 . Молекулы RH_3 имеют пирамидальную форму с атомом R в вершине (его степень окисления в соединении -3), они очень полярны. Это газы: NH_3 — аммиак, PH_3 — фосфин, AsH_3 — арсин, SbH_3 — стибин, BiH_3 — висмутин. Последние три, особенно висмутин неустойчивы и являются очень сильными восстановителями.

В соединениях с *металлами* элементы подгруппы также проявляют степень окисления -3 , например, Mg_2N_3 , Na_3As .

Все элементы подгруппы азота образуют *оксиды* общей формулы R_2O_3 и R_2O_5 . В ряду от N к Bi кислотные свойства оксидов уменьшаются и возрастают основные свойства. N_2O_3 и P_2O_3 — кислотные оксиды (им соответствуют кислоты HNO_2 и H_3PO_3), As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств (в соединении с водой дает H_3AsO_3), Sb_2O_3 — амфотерен (с преобладанием основных свойств, ему соответствует гидроксид $Sb(OH)_3$) и Bi_2O_3 — основной оксид (гидроксид $Bi(OH)_3$). В этих соединениях, а также в соединениях с галогенами элементы подгруппы азота проявляют степень окисления $+3$, например, $R^{+3}Cl_3$. Соединения с галогенами общей формулы $RHal_3$ либо малоустойчивы, либо не получены (сравнительно устойчивы только производные фтора и $SbCl_5$).

Оксиды (V) являются ангидридами соответствующих кислот HRO_3 (для сурьмы и мышьяка более характерно образование кислот с общей формулой H_3RO_4). Кислота, отвечающая ангидриду Bi_2O_5 , не выделена, но известны ее соли — висмутаты, например $NaBiO_3$.

5.2. Азот. Нитриды

Молекула азота состоит из двух атомов: N_2 . Длина связи между атомами очень мала, она составляет 0,110 нм. Атомы N в молекуле связаны между собой тремя связями: одна σ -связь и две π -связи за счет объединения неспаренных p -электронов атомов азота: $N \equiv N$. Прочность

этой связи настолько велика, что, например, термическая диссоциация молекулы не достигается даже при $3000^\circ C$. (Энергия диссоциации N_2 — 945 кДж/моль). В высокой прочности этой связи — объяснение химической инертности азота в обычных условиях.

N	7
Азот	
14,00674(7)	
$2s^2 2p^3$	

5.2.1. Нахождение в природе

Общее содержание азота в земной коре составляет около 0,03 ат. %. Большая его часть (в виде молекулярного азота) находится в атмосфере, которая на 75,6 вес. % состоит из свободного азота.

Наряду с углеродом и кислородом азот является жизненно важным элементом — он важнейший компонент белков и нуклеиновых кислот, кроме того, азот играет огромную роль в энергетике биологических процессов. Тело человека на 5,14 вес. % состоит из азота.

Объем издания не позволяет подробно рассмотреть *круговорот азота* в природе. Отметим только, что растения не способны усваивать свободный азот из атмосферы — они усваивают только связанный с кислородом или водородом азот — аммиак NH_3 , ионы аммония NH_4^+ или нитрат-ионы NO_3^- . Процесс связывания атмосферного азота осуществляется бактериями-азотофиксаторами и называется биологической фиксацией азота. Кроме того, часть азота соединяется с кислородом с образованием оксидов азота в атмосфере во время разрядов молний. Растворяясь в воде, оксиды попадают в почву в виде разбавленной азотной кислоты и соответствующих нитратов. Восстановление нитрат-ионов до молекулярного азота осуществляют анаэробные бактерии, переводя азот из остатков растительного и животного происхождения (после смерти животных и растений белки разлагаются до соединений аммония, которые, в свою очередь, гнилостные бактерии переводят в NO_3^-) в атмосферу в виде N_2 .

5.2.2. Физические свойства

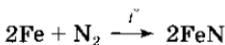
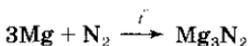
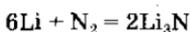
В обычных условиях азот — бесцветный газ без вкуса и запаха ($t_{\text{кип.}} = -195,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -210,5^\circ\text{C}$). В твердом состоянии азот образует кристаллы, похожие на снег. Растворимость азота в воде весьма мала — около 2 об. %, вдвое меньше, чем растворимость в воде кислорода. Этим объясняется большее содержание растворенного кислорода в воде, чем в атмосфере, по отношению к азоту.

5.2.3. Химические свойства

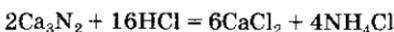
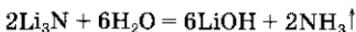
Химическая инертность азота объясняется прочностью и неполярностью связи между образующими молекулу атомами азота. Кроме того, в молекуле отсутствуют неспаренные электроны — $\text{N}\equiv\text{N}$. Потому в обычных условиях азот не реагирует ни с металлами (за исключением лития — с ним N_2 взаимодействует

при комнатной температуре), ни с неметаллами. При нагревании химическая активность азота повышается.

1. При взаимодействии с металлами образуются *нитриды* металлов:

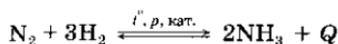
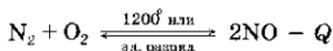


Большинство нитридов химически малоактивны. Только нитриды щелочных и щелочноземельных металлов легко разлагаются водой и кислотами, являясь типичными соединениями с ионным типом связи:



Нитриды алюминия, кремния и бора представляют собой соединения с ковалентным типом связи. Они характеризуются высокой химической стойкостью, твердостью и тугоплавкостью. Нитриды переходных металлов проявляют химическую инертность, они очень прочные и жаростойкие. Некоторые нитриды представляют собой очень стойкие структуры внедрения, связь между атомами в которых похожа на связь в металлоподобных соединениях. Такие нитриды очень прочны. Например, нитрид ванадия по прочности близок к алмазу.

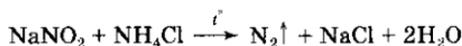
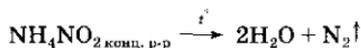
2. С неметаллами азот взаимодействует только в специальных условиях — при высокой температуре, давлении, в присутствии катализатора или при пропускании сильного электрического разряда:



5.2.4. Получение и применение

В промышленных условиях азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха, отделяя азот от менее летучего кислорода ($t_{\text{кип.}}(\text{N}_2) = -195,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$).

В лаборатории азот получают разложением азотистокислых солей:



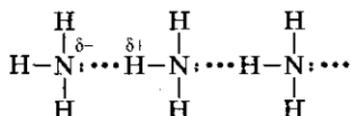
Собственно свободный азот применяют редко, например, для заполнения электроламп или для глубокого охлаждения (жидкий азот). Однако огромное значение имеет азот в качестве сырья при синтезе его производных, главным образом, в синтезе аммиака.

5.3. Аммиак. Соли аммония. Амиды металлов.

Молекула аммиака (NH_3) имеет форму правильной пирамиды с атомом азота в вершине (см. главу 6.4, рис. 16). При неспаренных p -электронах атомы N участвуют в образовании полярных ковалентных связей с $1s$ -электронами трех атомов водорода.

Кроме того, у атома N есть неподеленная пара электронов: $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$

Связь H-N весьма полярна — электронная плотность смещена в сторону азота, поэтому молекулы NH_3 проявляют тенденцию к образованию *водородных связей* по схеме:



В жидком аммиаке молекулы связаны между собой водородными связями — этим объясняется сравнительно высокая температура кипения и высокая теплота испарения аммиака. Однако прочность этих связей в жидком аммиаке существенно ниже, чем у воды, поэтому вязкость, например, жидкого аммиака в 7 раз меньше вязкости воды.

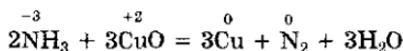
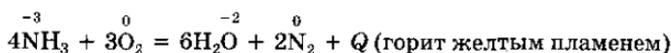
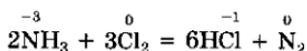
5.3.1. Физические свойства

Аммиак — бесцветный газ с резким запахом (характерный запах «нашатырного спирта»), почти вдвое легче воздуха. Растворимость NH_3 в воде чрезвычайно велика — около 1200 объемов (при 0°C) или 700 объемов (при 20°C) в объеме воды. При атмосферном давлении $t_{\text{кип.}} = -33^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -78^\circ\text{C}$. Жидкий аммиак

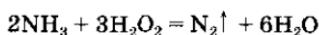
является хорошим растворителем для многих органических и неорганических соединений, например для серы. Раствор аммиака в воде (25% NH_3) называют *нашатырным спиртом*.

5.3.2. Химические свойства

1. Поскольку степень окисления азота в NH_3 -3 , то аммиак является восстановителем, хотя реакции окисления для аммиака сравнительно мало характерны. Наиболее энергично аммиак реагирует с хлором и бромом, оксидами некоторых металлов, а также (при поджигании смеси или в присутствии катализатора) с кислородом:



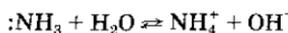
Пероксид водорода также окисляет NH_3 до N_2 :



Интересно, что, в отличие от реакции с CuO , реакция NH_3 с оксидом меди (I) приводит к образованию нитрида меди (I):



2. При растворении аммиака в воде к молекуле NH_3 присоединяется протон с образованием *иона аммония* NH_4^+ :

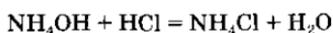


В растворе аммиака в воде устанавливается равновесие:



т.е. в растворе одновременно присутствуют молекулы NH_3 и NH_4OH , а также ионы NH_4^+ и OH^- . Хотя большая часть аммиака в аммиачной воде содержится в виде молекул NH_3 , водный раствор аммиака называют гидроксидом аммония и обозначают NH_4OH . Щелочную реакцию раствора ($\text{pH} \approx 10$) объясняют диссоциацией NH_4OH , причем константа диссоциации равна $1,8 \cdot 10^{-5}$ (т.е. NH_4OH — весьма слабое основание).

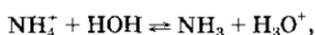
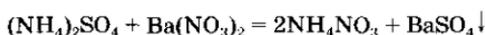
Добавление кислот приводит к смещению равновесия вправо (из-за связывания ионов OH^-), при этом образуются соли аммония:



Интересно, что непосредственное взаимодействие газообразных NH_3 и HCl также приводит к образованию соли аммония, но реакция идет только в присутствии хотя бы следов воды:



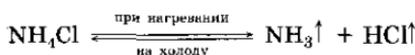
3. Соли аммония обычно хорошо растворимы в воде и сильно диссоциированы. Обычно они бесцветны (как и ион NH_4^+). Их получают при взаимодействии аммиака или его водного раствора с соответствующими кислотами. Все соли аммония проявляют общие свойства солей (взаимодействуют с растворами кислот, щелочей и других солей), а также разлагаются при нагревании и подвергаются гидролизу, например:



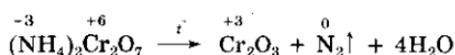
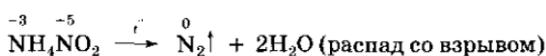
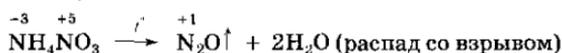
т.е. растворы солей аммония имеют кислую реакцию.

Термическое разложение солей аммония рассмотрим более подробно.

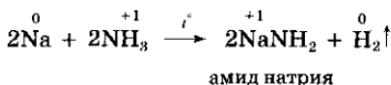
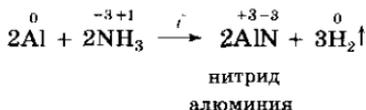
- а) Если соль не содержит аниона-окислителя, то разложение происходит без изменения степени окисления атома азота:



- б) Если соль аммония содержит анион-окислитель, то разложение сопровождается изменением степени окисления атома азота аммония:



4. Аммиак способен выступать в роли *окислителя*, но не за счет азота, а за счет водорода ($2\text{H}^{+1} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^0$) в реакциях с металлами. Эти реакции можно рассматривать как реакции замещения водорода в молекуле NH_3 на металл.



Примером продукта замещения водорода аммиака могут служить соединения азота с галогенами, например, хлористый азот NCl_3 (взрывчатое вещество); его можно получить действием хлора на крепкий раствор NH_4Cl :



5.3.3. Получение

Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии водорода и азота:



Это так называемый *процесс Габера* (немецкий физик, разработал физико-химические основы метода).

Реакция проходит с выделением тепла и понижением объема (на четыре объема реагентов приходится два объема продукта реакции). Следовательно, исходя из принципа Ле Шателье, реакцию следует проводить при возможно низких температурах и при высоких давлениях — тогда равновесие реакции будет смещено вправо. Однако скорость реакции при низких температурах ничтожно мала (а при высоких увеличивается скорость обратной реакции). Проведение реакции при очень высоких давлениях требует создания специального, выдерживающего высокое давление, оборудования — это требует слишком больших капиталовложений. Кроме того, равновесие реакции даже при 700°C устанавливается слишком медленно для практического ее использования.

Применение катализатора (пористое железо с примесями Al_2O_3 и K_2O) позволило ускорить достижение равновесного состояния без одновременного смещения равновесия. Учитывая все вышеприведенные факторы, процесс получения аммиака проводят при следующих условиях: 500°C , давление 350 атм., катали-

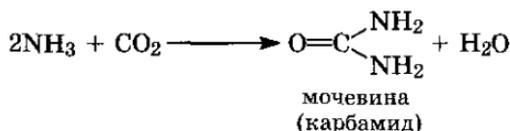
зитор. Выход аммиака при таких условиях составляет около 30%, однако в промышленных установках использован принцип циркуляции — аммиак удаляют охлаждением, а непрореагировавшие азот и водород возвращают в колонну синтеза. Это оказывается более экономичным, чем достижение более высокого выхода реакции за счет повышения давления (хотя выход аммиака при 850°C и 4500 атм. составляет 97%, причем катализатор не требуется). Интересно, что при поиске катализатора на эту роль пробовали более 20 тысяч различных веществ!

Для получения аммиака в лаборатории используют действие сильных щелочей на соли аммония:



5.3.4. Применение

Аммиак используют в качестве сырья при производстве азотных удобрений, азотной кислоты, соды по аммиачному методу, мочевины. Получение мочевины основано на реакции:

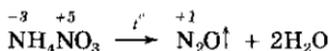


Жидкий аммиак используют в качестве охлаждающего агента, а также в качестве растворителя.

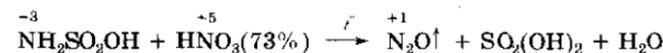
5.4. Оксиды азота

Степень окисления азота в его оксидах меняется от +1 до +5 (см. Таблицу 23).

Оксид азота (I) N_2O (тривиальное название «веселящий газ») получают термическим разложением нитрата аммония при 250°C (при $t \geq 300^\circ\text{C}$ разлагается со взрывом):



Более удобным способом является нагревание сульфаминовой кислоты с 73%-ной азотной кислотой:

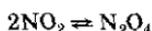


сульфаминовая
кислота

Таблица 23. Оксиды азота

Оксид	Степень окисления	Агрегатное состояние (н.у.)	Цвет (н.у.)	Характер оксида
N ₂ O	+1	газ	бесцветный	несолеобразующий
NO	+2	газ	бесцветный	несолеобразующий
N ₂ O ₃	+3	газ (при н.у. неустойчив)		кислотный
		твердый (t _{пл.} = -101°C)	синий	
NO ₂ *	+4	газ	бурый	кислотный
N ₂ O ₄ *	+4	газ	бесцветный	кислотный
N ₂ O ₅	+5	твердый	бесцветный	кислотный

* — в газовой и жидкой фазе находятся в состоянии равновесия:

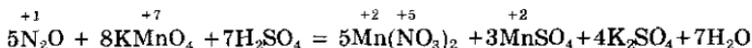


N₂O — бесцветный газ с приятным сладковатым запахом (t_{пл.} = -91°C, t_{кип.} = -89°C), он входит в состав воздуха (0,5 · 10⁻⁴ об. %). Растворяется в воде (0,6 объема N₂O в 1 объеме H₂O при 25°C). В смеси с кислородом применяется для ингаляционного наркоза при операциях.

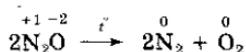
В нормальных условиях N₂O химически инертен, при нагревании проявляет свойства окислителя:



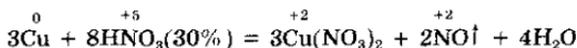
При взаимодействии с сильными окислителями N₂O может проявлять свойства восстановителя:



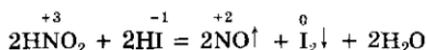
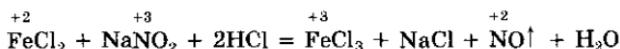
При нагревании N₂O разлагается:



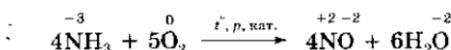
Оксид азота (II) NO — единственный оксид азота, который может быть получен при непосредственном взаимодействии N₂ и O₂ (в электрическом разряде). В лаборатории его обычно получают взаимодействием 30% HNO₃ с некоторыми металлами, например:



Более чистый (не загрязненный примесями) NO можно получить по реакциям:



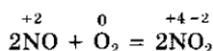
Промышленный способ основан на каталитическом окислении аммиака при высокой температуре:



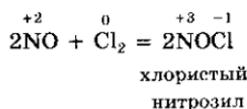
NO — малорастворимый в воде бесцветный газ ($t_{\text{кип.}} = -151,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -163,7^\circ\text{C}$). Твердый оксид азота (II) голубого цвета, его молекулы образуют слабо связанные димеры $\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \text{---} \text{N} \end{array}$. Как и все

оксиды азота, кроме N_2O , NO — ядовит, поражает дыхательные пути.

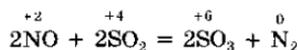
На воздухе NO практически мгновенно окисляется до NO_2 :



по отношению к галогенам также проявляет свойства восстановителя:



В присутствии более сильных восстановителей NO проявляет свойства окислителя:



Получение NO является одной из стадий получения азотной кислоты.

Оксид азота (III) подвержен термической диссоциации:



N_2O_3 (азотистый ангидрид) без примесей NO и NO_2 существует только в твердом виде ($t_{\text{кип.}} = -40^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -101^\circ\text{C}$). При 25°C содержание N_2O_3 в смеси газов составляет около 10,5%. Жидкий

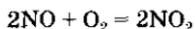
N_2O_3 синего цвета, он также частично диссоциирован. Твердый N_2O_3 слабо-синего цвета.

Для получения N_2O_3 рекомендуют капать 50% -ную азотную кислоту на твердый оксид мышьяка (III):

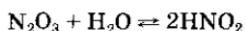


N_2O_3 образуется при охлаждении получающейся смеси газов.

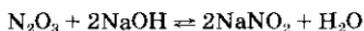
При пропускании через жидкий воздух электрического разряда N_2O_3 можно получить в виде голубого порошка:



Являясь азотистым ангидридом, при взаимодействии с водой N_2O_3 дает азотистую кислоту:



При взаимодействии с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты:



Оксид азота (IV) (диоксид азота) — красно-бурый газ с характерным запахом, он очень ядовит.

В лаборатории NO_2 обычно получают, действуя на медь концентрированной HNO_3 :



NO_2 получают также термическим разложением нитрата свинца, однако при проведении реакции следует соблюдать осторожность:



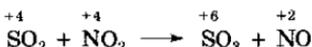
В обычном состоянии NO_2 существует в равновесии с димером N_2O_4 , склонность к образованию которого объясняется наличием в молекуле NO_2 неспаренного электрона:



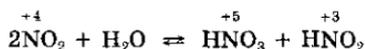
Именно поэтому NO_2 — парамагнетик, а N_2O_4 — диамагнетик. При температуре ниже $-12^\circ C$ белые кристаллы состоят только из молекул N_2O_4 , при температуре $140^\circ C$ диоксид азота состоит толь-

ко из молекул NO_2 , он темно-бурого, почти черного цвета ($t_{\text{пл.}} = -11,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 21,15^\circ\text{C}$). В точке кипения диоксид азота представляет собой красно-бурюю жидкость, содержащую 0,1% NO_2 .

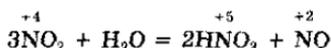
Для NO_2 характерна довольно высокая химическая активность: он взаимодействует с неметаллами (фосфор, уголь и сера горят в диоксиде азота, оксид серы (IV) окисляется до оксида серы (VI)). В этих реакциях NO_2 — окислитель:



Растворение диоксида азота в воде приводит к образованию азотной и азотистой кислот (реакция диспропорционирования):



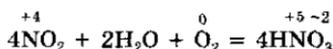
Поскольку азотистая кислота неустойчива (см. ниже), то при растворении NO_2 в теплой воде образуются HNO_3 и NO :



а при растворении в щелочах — нитраты и нитриты:



Если растворение NO_2 в воде проводить в избытке кислорода, то образуется только азотная кислота (так ее получают в промышленности):



При этом NO_2 проявляет свойства восстановителя.

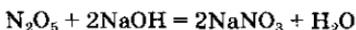
Оксид азота (V) — азотный ангидрид. В нормальных условиях N_2O_5 — это бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл.}} = 41^\circ\text{C}$). N_2O_5 легко летуч и крайне неустойчив (разлагается на NO_2 и O_2). Разложение проходит со взрывом (причем иногда — без видимых причин):



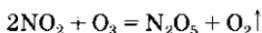
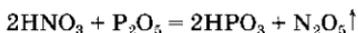
Растворяется в воде с образованием азотной кислоты:



а в щелочах — с образованием нитратов:



Получают N_2O_5 дегидратацией HNO_3 посредством P_2O_5 , пропуская сухого хлора над сухим $AgNO_3$, а также взаимодействием NO_2 с озоном:



5.5. Азотистая и азотная кислоты и их соли

5.5.1. Азотистая кислота. Нитриты

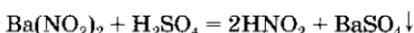
Азотистая кислота HNO_2 весьма неустойчива, в ее растворах существует равновесие:



HNO_2 существует только в разбавленных водных растворах, при нагревании которых она разлагается:

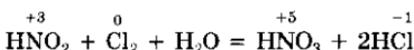
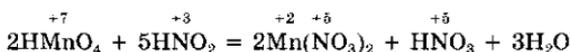
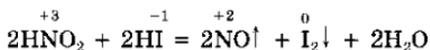


Как кислота HNO_2 немного сильнее уксусной (для HNO_2 $K_D = 5 \cdot 10^{-4}$), она легко вытесняется более сильными кислотами из солей:



Соли азотистой кислоты называют азотистокислыми или *нитритами*, они гораздо устойчивее самой кислоты, и все они ядовиты.

Поскольку степень окисления азота в HNO_2 равна +3, то азотистая кислота проявляет как окислительные свойства, так и восстановительные:



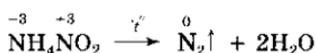
Из солей азотистой кислоты наиболее важны нитриты калия и натрия, их используют при производстве органических красителей. KNO_2 и $NaNO_2$ получают либо из оксидов азота:



либо термическим разложением нитратов, причем для связывания выделяющегося кислорода используют свинец:

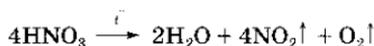


Нитриты в основном термически устойчивы, за исключением нитрита аммония:



5.5.2. Азотная кислота и ее соли

Азотная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, «дымящая» на воздухе из-за образования ее парами с влагой воздуха капелек тумана. С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях. При кипении ($t_{\text{кип.}} = 85^\circ\text{C}$) и при длительном стоянии она частично разлагается, образующийся NO_2 придает ей желтый оттенок (в зависимости от количества NO_2 цвет перегнавшейся HNO_3 может быть даже желтым или красным):



При температуре ниже $-41,6^\circ\text{C}$ HNO_3 переходит в кристаллическое состояние. Строение молекулы HNO_3 было рассмотрено в Главе 5.1.

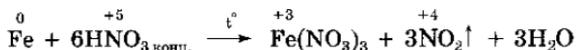
Химические свойства

Азотная кислота проявляет очень высокую химическую активность. Степень окисления атома азота в HNO_3 равна +5, поэтому HNO_3 является окислителем, причем очень сильным. В зависимости от условий (природы восстановителя, концентрации HNO_3 и температуры) степень окисления атома азота в продуктах реакции может меняться от +4 до -3: NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_4^+ .

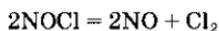
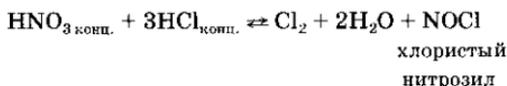
Следует учитывать, что чем выше концентрация азотной кислоты, тем меньше электронов склонен принять анион NO_3^- . Если восстановление концентрированной HNO_3 идет обычно до NO_2 или NO , то степень окисления атома азота в продукте восстановления HNO_3 может быть любой от +4 до -3.

а) Взаимодействие HNO_3 с металлами было подробно описано в Главе 9.4.1. Здесь отметим, что при действии HNO_3 на металлы водород не выделяется. С Al , Cr и Fe на холоду концентрированная HNO_3 не реагирует — кислота «пассивирует» металлы, т.к. на их поверхности образуется пленка оксидов, непрони-

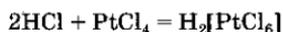
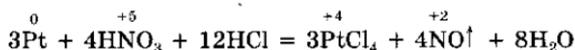
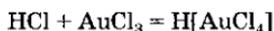
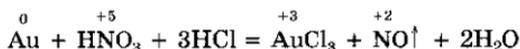
цаемая для концентрированной HNO_3 . При нагревании реакция идет, например:



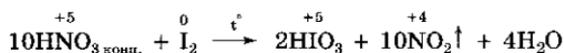
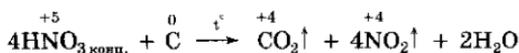
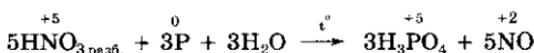
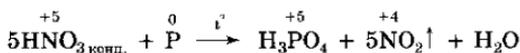
Au, Pt, Os, Ir и Ta не реагирует с HNO_3 , однако Au и Pt растворяются в «царской водке» — смеси концентрированных HNO_3 и HCl в соотношении 1:3 (по объему). Окислительная способность «царской водки» обусловлена действием свободного хлора, который выделяется из-за окисления соляной кислоты азотной:



Выделяющийся атомарный хлор соединяется с металлами, приводя к образованию растворимых комплексов:

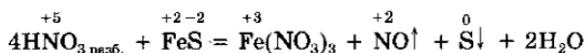


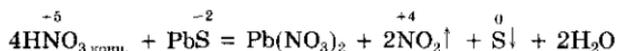
б) При взаимодействии с неметаллами HNO_3 обычно восстанавливается до NO или NO_2 , неметаллы окисляются до соответствующих кислот, например:



В продуктах реакций неметаллы обычно проявляют высшую степень окисления.

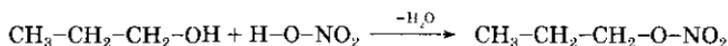
в) Свойства окислителя HNO_3 может проявлять и в реакциях со сложными веществами, например:



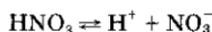


Интересно, что, в отличие от HNO_2 , разбавленная HNO_3 не реагирует с HI (концентрированная HNO_3 окисляет HI до HIO_3).

г) в органической химии азотную кислоту используют для нитрования, а также для получения сложных эфиров азотной кислоты, например:



Азотная кислота является сильной одноосновной кислотой, в растворах она диссоциирует почти полностью:



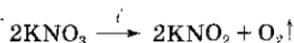
Соответственно, разбавленная HNO_3 способна вступать в реакции, характерные для кислот, — с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями.

Нитраты

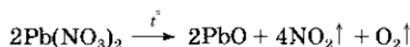
Соли азотной кислоты (*нитраты*), как правило, бесцветны и хорошо растворимы в воде. Их получают, действуя азотной кислотой на металлы, их оксиды и гидроксиды.

Нитраты термически неустойчивы, причем все они разлагаются на кислород и соединение, характер которого зависит от положения металла (входящего в состав соли) в ряду стандартных электродных потенциалов:

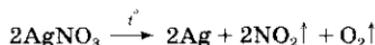
а) соли щелочных и щелочноземельных металлов (до Mg) разлагаются до нитрита и кислорода:



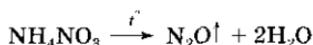
б) соли тяжелых металлов (от Mg до Cu) — до оксида металла, NO_2 и O_2 :



в) соли малоактивных металлов (правее Cu) — до металла, NO_2 и O_2 :



г) нитрат аммония:



Соли азотной кислоты используют главным образом в качестве минеральных удобрений (нитраты калия, натрия, аммония — их называют *селитрами*), а также в смеси с горючими веществами в качестве взрывчатых веществ.

Смесь 75% KNO_3 , 15% C и 10% S называют «черным порохом», суммарное уравнение его горения:

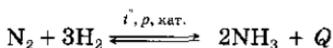


Аммонал (взрывчатое вещество) получают на основе NH_4NO_3 , Al (порошок) и тринитротолуола.

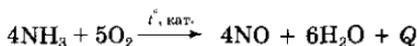
Получение азотной кислоты

В промышленных условиях ее получают в четыре стадии.

1. Синтез аммиака:

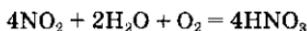
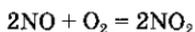


2. Каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха:



Процесс осуществляют в контактном аппарате при $750-800^\circ C$ с использованием катализатора — платинородиевого сплава в виде сетки.

3. Окисление NO в NO_2 и растворение NO_2 в воде происходит в поглотительных башнях в избытке кислорода и при повышенном давлении (0,3–0,8 МПа):



В результате образуется HNO_3 с концентрацией 50–60%.

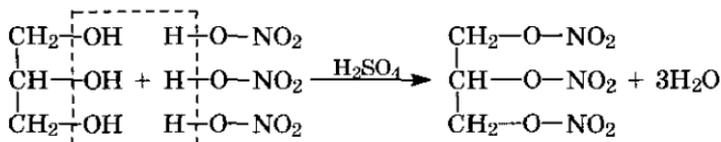
Для получения 98% -ной HNO_3 взаимодействие жидкого NO_2 с водой и кислородом проводят под давлением 5 МПа. Другой способ — перегонка разбавленной HNO_3 в смеси с концентрированной H_2SO_4 — при этом испаряется только HNO_3 .

Применение

Азотная кислота является важнейшим сырьем при производстве азотных минеральных удобрений ($NaNO_3$ — чилийская селитра, KNO_3 — калийная селитра, NH_4NO_3 — аммонийная селитра, NH_3 , мочевины), взрывчатых веществ, пластмасс, красителей и других материалов. Безводную HNO_3 используют в качестве растворителя (в основном для нитратов щелочных металлов), а также в качестве окислителя ракетного топлива.

5.6. Эфиры азотной кислоты

Эфиры азотной кислоты получают взаимодействием соответствующих спиртов с HNO_3 . Наиболее широко употребляемое соединение — *нитроглицерин*. Это тяжелая маслянистая жидкость ($t_{\text{пл.}} = 13,59^\circ\text{C}$), растворимая в ацетоне, бензоле (плохо — в воде). Нитроглицерин получают взаимодействием азотной кислоты с глицерином:



Нитроглицерин весьма взрывоопасен и может взорваться даже от легкого нагревания или сотрясения, поэтому как взрывчатое вещество он входит в состав динамитов и баллистных порохов. С другой стороны, нитроглицерин широко используют в медицине в качестве сосудорасширяющего средства. Его спиртовые растворы не взрываются.

6

Фосфор, фосфиды. Фосфин. Оксиды фосфора (III) и (V). Орто-, мета- и дифосфорные кислоты. Ортофосфаты. Эфиры фосфорной кислоты

6.1. Фосфор, фосфин

6.1.1. Общее рассмотрение

На валентном уровне электронной оболочке фосфора, как и у азота, — 5 электронов: $3s^2 3p^3$. Однако размер атома фосфора больше, чем размер атома азота, и энергия ионизации его меньше, чем энергия ионизации атома азота (см. Таблицу 22). Кроме того, в электронной оболочке атома фосфора имеется вакантная $3d$ -орбиталь, поэтому в возбужденном состоянии $3s$ -электрон способен занять $3d$ -орбиталь: на валентном уровне оказывается пять неспаренных электронов. Поэтому, по сравнению с азотом, фосфор обладает менее выраженными неметаллическими свойствами. Можно говорить даже о тенденции к проявлению металлических свойств. В обычных условиях фосфор твердый, некоторые его модификации (всего известно несколько аллотропных модификаций) имеют атомную кристаллическую решетку, а черный фосфор — полупроводник. Степень окисления +5 для соединений фосфора более характерна, чем для соединений азота, а отрицательная степень окисления -3 менее характерна для фосфора, чем для азота.

P	15
Фосфор	
30,973762(4)	
$2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	

6.1.2. Нахождение в природе

Фосфор является довольно распространенным элементом, его общее содержание в земной коре составляет около 0,04 ат. %. Единственный природный изотоп фосфора — $^{31}_{15}\text{P}$. Поскольку все модификации фосфора химически активны, то в природе он встречается только в виде соединений. Наиболее распространенными фосфорсодержащими минералами являются *апатиты* $[\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3]$, где X = F, Cl или OH, например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и

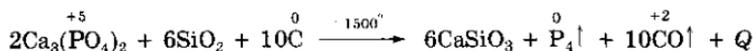
фосфориты — фосфорнокислый кальций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с различными примесями.

Фосфор является жизненно важным элементом для всех живых организмов. Он входит в состав белков и липидов, а также костей и зубов у позвоночных. В человеческом организме около 0,64 вес. % фосфора.

Крупнейшие месторождения апатитов находятся на Кольском полуострове, а также в Северной Африке, Центральной и Южной Америке и Сирии. В России апатиты встречаются также в Поволжье и на Урале.

6.1.3. Получение

Свободный фосфор получают из природного, прокаливая апатиты или фосфориты в электрической печи с песком и углем. Образующийся фосфор в виде пара конденсируют в приемнике под слоем воды.



6.1.4. Физические свойства

Существует несколько *аллотропных модификаций фосфора* (около 11, но точное количество к настоящему времени не выяснено). Причина такой «многоликости» фосфора — в строении его атома. У атома фосфора есть три неспаренных электрона, поэтому атомы фосфора соединены друг с другом тремя ковалентными связями. Если между атомами возникает одна σ -связь и две π -связи (как в молекуле N_2), то образуется молекула P_2 ($\text{P}=\text{P}$). Однако более энергетически выгодным для атома фосфора является образование трех ковалентных σ -связей с тремя другими атомами P (атом P крупнее атома N, поэтому электронная плотность от перекрывания p -облаков при образовании π -связей оказывается меньше, чем при образовании σ -связи). Поэтому в обычных условиях атомы фосфора соединены между собой либо в молекулу P_4 (форма правильного тетраэдра), либо в полимерные структуры — кристаллические или аморфные. Молекула P_2 в обычных условиях неустойчива и существует только при температуре выше 1000°C , при 2000°C начинается распад P_2 на атомы.

Наиболее известны три аллотропные модификации фосфора — *белый, красный и черный*.

Белый фосфор образован молекулами P_4 (рис. 32а). Белый фосфор в обычных условиях — бесцветное твердое (воскообраз-

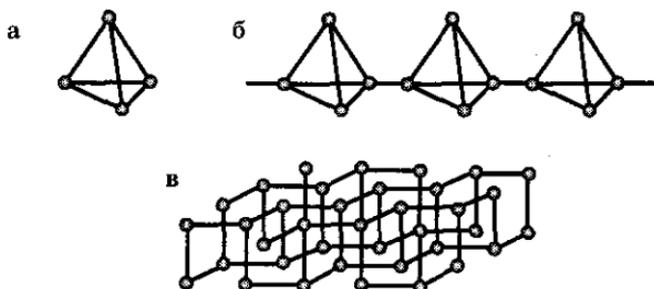


Рис.32. Схема связей в аллотропных модификациях фосфора: а) белый, б) красный и в) черный фосфор.

ное) вещество с молекулярной кристаллической решеткой и слабыми межмолекулярными связями, поэтому легкоплавкое и летучее ($t_{\text{кип.}} = 280^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = 44,1^{\circ}\text{C}$). P_4 практически нерастворим в воде, но растворим в неполярных растворителях, таких, как сероуглерод, эфир, бензол, скипидар, жирные масла. Очень ядовит. Из-за слабости напряженных связей в молекуле P_4 белый фосфор чрезвычайно химически активен. Он воспламеняется уже при 35°C или от трения, поэтому его хранят и режут под слоем воды. В темноте P_4 светится (отсюда его название: по-гречески «фосфор» — светоносный), т.к. его окисление кислородом воздуха сопровождается свечением. При длительном нагревании белый фосфор переходит в красный ($t = 280\text{--}340^{\circ}\text{C}$, замкнутый объем).

Красный фосфор (на рис. 32б) — твердое красно-бурое вещество с атомной кристаллической решеткой, он нерастворим, не летуч и химически мало активен ($t_{\text{пл.}} = 600^{\circ}\text{C}$ под давлением). Химически менее активен, чем белый фосфор, и не ядовит.

Черный фосфор получают из белого при 200°C под давлением 12000 атм. Так же, как и красный, черный фосфор представляет собой полимерную модификацию фосфора с атомной кристаллической решеткой. Черный фосфор имеет слоистую структуру (схема структуры слоя представлена на рис. 32в), по виду он похож на графит. Имеет металлический блеск и полупроводниковую проводимость. Это наименее химически активная из твердых форм элементарного фосфора: на воздухе черный фосфор самовоспламеняется только при 400°C (красный — при 250°C).

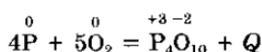
6.1.5. Химические свойства

Химическая активность фосфора весьма высока и сильно зависит от его аллотропной модификации: в отличие от красного и черного, белый фосфор проявляет очень высокую химическую

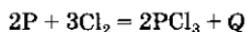
активность. Наиболее типичными степенями окисления атома фосфора в соединениях являются: -3 (PH_3), 0 (P_4), $+3$ (P_4O_6) и $+5$ (P_4O_{10}), т.е. фосфор способен проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Фосфор легко вступает в реакции с такими неметаллами, как галогены, кислород и сера, со щелочами и с более сильными окислителями — в этом проявляются наиболее характерные для фосфора свойства восстановителя.

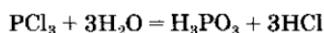
а) При взаимодействии с кислородом воздуха образуются оксиды — ангидриды соответствующих кислот (везде будем указывать P , а не P_4 для упрощения коэффициентов):



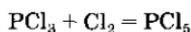
б) При взаимодействии с галогенами образуются галогениды общей формулы PNaI_3 (для Cl_2 , Br_2 и I_2) и PNaI_5 (для Cl_2 и Br_2), наиболее важен треххлористый фосфор:



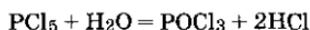
PCl_3 — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, которая энергично взаимодействует с водой с образованием фосфористой кислоты (т.е. является ее *хлорангидридом*):



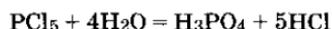
PCl_5 — бесцветные кристаллы хлорангидрида фосфорной кислоты, образуются в избытке Cl_2 :



При взаимодействии пентахлорида фосфора с водой образуется фосфорная кислота.

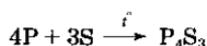


+ хлорокись
фосфора

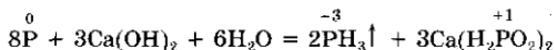


Три- и пентахлорид фосфора широко используют в органическом синтезе в качестве хлорирующих агентов.

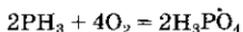
в) При взаимодействии с серой образуются сульфиды:



- г) С водородом фосфор практически не взаимодействует (только белый фосфор, при высоком давлении и температуре и очень медленно), однако соединение с водородом PH_3 *фосфин* получают при взаимодействии фосфора с горячей щелочью, например:



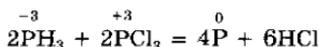
Фосфин — очень ядовитый довольно неустойчивый газ ($t_{\text{пл.}} = -133^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -88^\circ\text{C}$), со специфическим запахом «гнилой рыбы». В отсутствие кислорода разлагается на элементы, на воздухе самопроизвольно воспламеняется:



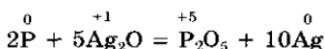
Фосфин сильно отличается от аммиака: его химическая активность выше, чем у аммиака, он плохо растворим в воде (1:4 по объему) и как основание значительно слабее аммиака. Последнее объясняется тем, что связи Н-Р поляризованы слабо (ЭО фосфора 2,2, водорода 2,1 по шкале Полинга), а активность неподеленной пары электронов у фосфора ($3s^2$) ниже, чем у азота в аммиаке ($2s^2$). При взаимодействии с кислотами фосфин может давать *соли фосфония*, содержащие ион PH_4^+ , однако эти соли крайне неустойчивы:



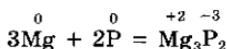
Как и сам фосфин, так и его соли являются сильными восстановителями:



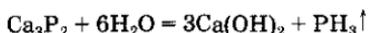
- д) При взаимодействии с **окислителями** фосфор окисляется до P_2O_5 или H_3PO_4 :



- е) При взаимодействии с **металлами** фосфор проявляет свойства окислителя, продукты реакции называют фосфидами:



Фосфиды легко разлагаются водой или кислотами с образованием фосфина:



6.1.6. Применение

Из всех модификаций фосфора наиболее широко употребляют красный фосфор, главным образом — в производстве спичек. В состав головок спичек входит горючее вещество (обычно это сульфид сурьмы) и сильный окислитель (бертолетова соль). Восстановитель (красный фосфор) входит в состав намазки спичечного коробка. При трении головки спички о намазку красный фосфор вспыхивает, окисляясь бертолетовой солью, горючее вещество — сульфид сурьмы — загорается, и спичка зажигается. Если в состав спичечной головки вводить не красный, а белый фосфор, она будет вспыхивать при трении о любую поверхность (не применяют из-за ядовитости белого фосфора).

6.2. Оксиды фосфора (III) и (V)

В соединениях с кислородом (более электроотрицательным элементом, чем фосфор) фосфор проявляет положительные степени окисления. Важнейшими (с точки зрения практики) являются те из оксидов, в которых атом азота проявляет степень окисления +3 и +5. Следует отметить, что строению молекул оксида фосфора (III) и (V) отвечают, соответственно, формулы P_4O_6 и P_4O_{10} , хотя для простоты их часто записывают как P_2O_3 и P_2O_5 . Дело в том, что в молекуле оксида фосфор стремится сохранить энергетически выгодную структуру пирамиды (тетраэдра), свойственную молекуле P_4 . Поэтому молекулы оксидов имеют сложное пространственное строение (пространственная структура P_4O_6 и P_4O_{10} приведена на рис. 33).

Тот же тип пространственной организации атомов сохраняется в дальнейшем и в соответствующих кислотах фосфора, и в их солях.

Оксид фосфора (III) — P_2O_3 (P_4O_6) — в нормальных условиях представляет собой белую, похожую на воск кристаллическую массу ($t_{\text{пл.}} = 23,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 175^\circ\text{C}$), хорошо растворимую в органических растворителях. Он очень ядовит и неустойчив.

Для P_4O_6 характерны два типа реакций. Поскольку фосфор в этом оксиде проявляет промежуточную степень окисления, то он

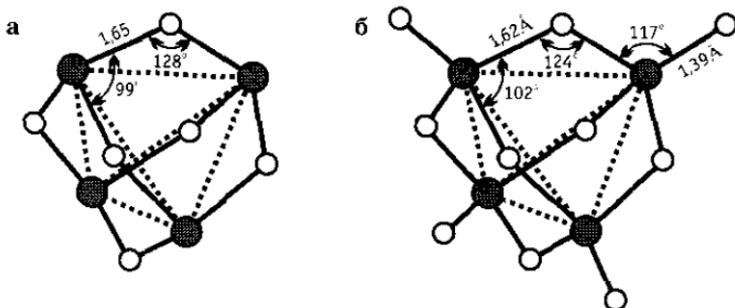
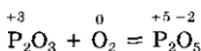
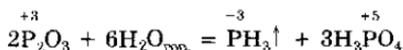


Рис.33. Схема пространственной структуры молекулы P_4O_6 (а) и P_4O_{10} (б).

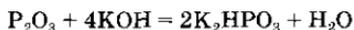
принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, повышая либо понижая степень окисления атома фосфора. Характерны для P_4O_6 реакции диспропорционирования:



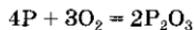
С другой стороны, P_2O_3 проявляет свойства кислотного оксида (ангидрид фосфористой кислоты), взаимодействуя с водой с образованием кислоты



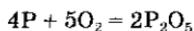
А со щелочами — с образованием солей (фосфитов):



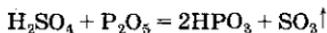
Оксид фосфора (III) получают при горении фосфора в недостатке кислорода:



Оксид фосфора (V) получают при горении фосфора в избытке кислорода:

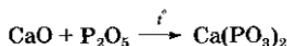


В обычных условиях это белое кристаллическое вещество, рыхлое до пушистости (похожее на снег) и очень гигроскопичное. При нагревании возгоняется ($t_{\text{возг.}} = 359^\circ\text{C}$). При взаимодействии с водой в зависимости от условий образует орто-, мета- и дифосфорную кислоту. На способности энергично поглощать пары воды из воздуха основано его применение в качестве эффективного водоотнимающего средства:



и осушителя для газов в лабораторных условиях.

Фосфорный ангидрид является типичным кислотным оксидом, давая при взаимодействии с основными оксидами (при сплавлении) и со щелочами соли фосфорной кислоты:



Окислительных свойств P_2O_5 не проявляет.

6.3. Орто-, мета- и дифосфорные кислоты. Ортофосфаты

Взаимодействие P_2O_5 с водой — это многостадийный процесс, на первой стадии которого образуется метафосфорная кислота HPO_3 :



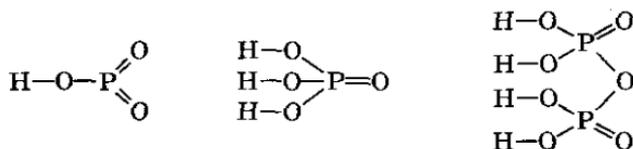
При кипячении водного раствора HPO_3 образуется ортофосфорная кислота H_3PO_4 :



При нагревании H_3PO_4 до $\approx 200^\circ\text{C}$ происходит отщепление от нее молекулы воды с образованием пиродифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



Структурные формулы этих кислот таковы:

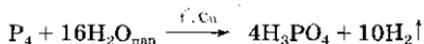


Наибольшее практическое значение из этих фосфорных кислот имеет ортофосфорная кислота, это самая устойчивая из всех кислот, содержащих P(V). H_3PO_4 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе ($t_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$). С водой фосфорная кислота смешивается в любых соотношениях. Она не ядовита (входит в состав прохладительных напитков).

В промышленности фосфорную кислоту получают либо обработкой серной кислотой фосфата кальция:



либо окисляя фосфор до P_4O_{10} с последующей обработкой водой. В присутствии катализатора (порошок меди) при $700^\circ C$ H_3PO_4 получают при взаимодействии паров фосфора и воды:

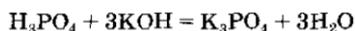
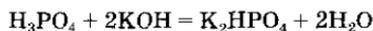
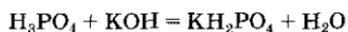


В нормальных условиях H_3PO_4 химически инертна, при нагревании взаимодействует с металлами, их оксидами и гидроксидами. Окислительных свойств не проявляет.

H_3PO_4 — трехосновная кислота средней силы, в водном растворе она диссоциирует:



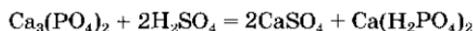
Обычно преобладает диссоциация по I ступени. Будучи трехосновной, H_3PO_4 образует три ряда солей: средние (K_3PO_4 , $(NH_3)_3PO_4$) и кислые — гидрофосфаты (K_2HPO_4) и дигидрофосфаты (KH_2PO_4).



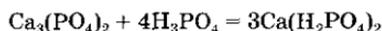
Большинство фосфатов бесцветно. Фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде, фосфаты остальных металлов в воде практически не растворяются. Дигидрофосфаты всех металлов хорошо растворяются в воде. Гидрофосфаты по растворимости в воде занимают промежуточное положение.

Основная область применения солей ортофосфорной кислоты — минеральные удобрения.

Суперфосфат (смесь $CaSO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) получают обработкой серной кислотой природного фосфата кальция:

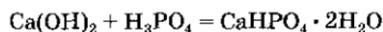


Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ получают по реакции:

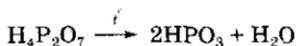


Аммофос — смесь $(NH_4)H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ — получают взаимодействием аммиака с фосфорной кислотой.

Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ применяют в качестве удобрения в кислых почвах (в воде он нерастворим):



Метафосфорная кислота HPO_3 образуется при нагревании до 300°C пиррофосфорной кислоты или при взаимодействии P_2O_5 с малым количеством холодной воды:



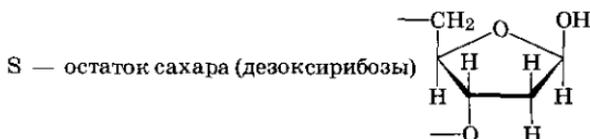
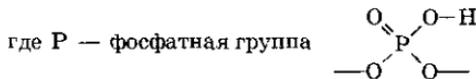
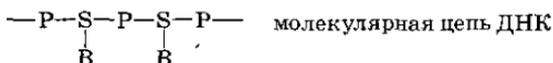
В действительности метафосфорная кислота является полимерным соединением состава $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3-8$), это бесцветная стекловидная масса ($t_{\text{пл.}}$ около 40°C). Кислотные свойства (HPO_3) выражены весьма сильно, окислительные и восстановительные свойства ей не присущи. В растворе (медленно, при нагревании быстро) $(\text{HPO}_3)_4$ переходит в H_3PO_4 .

Дифосфорная (пиррофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ получается из ортофосфорной при нагревании последней до 260°C ; представляет собой легкорастворимую в воде мягкую стекловидную массу ($t_{\text{пл.}} = 61^\circ\text{C}$). Она четырехосновная: $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$ и дает два ряда солей. Средние $\text{Me}_2^{2+}\text{P}_2\text{O}_7$ и кислые $\text{Me}^{2+}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

6.4. Эфиры фосфорной кислоты

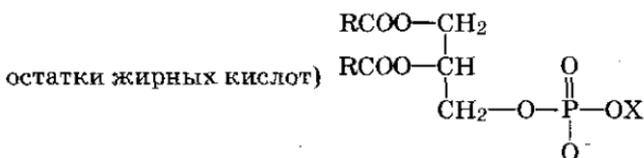
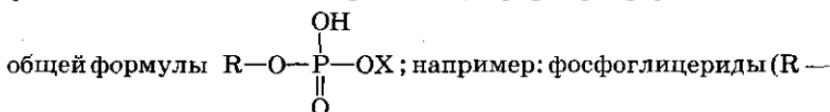
Молекулы сложных эфиров фосфорной кислоты построены из радикала органического спирта и аниона фосфорной кислоты. Важнейшими из них являются такие соединения, как *дезоксирибонуклеиновая* и *рибонуклеиновая кислоты* (ДНК и РНК), аденозинтрифосфорная кислота, липиды и некоторые другие.

ДНК и РНК представляют собой длинные цепи, скрученные попарно в двойные спирали и состоящие из чередующихся углеводных и фосфатных групп:

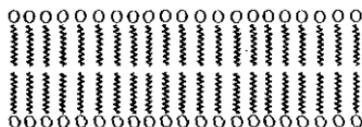


B — одно из оснований (аденин, тимин, цитозин или гуанин)

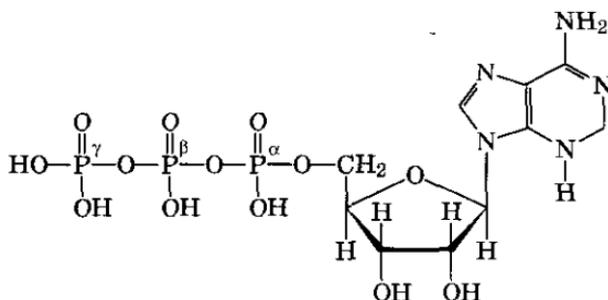
Важнейшими компонентами клеточных мембран высших организмов являются фосфолипиды — фосфоглицериды и фосфинголипиды — несимметричные диэфиры фосфорной кислоты



Общей особенностью молекул липидов является наличие неполярного «хвоста» и полярной «головки», позволяющей им формировать двухслойные липидные мембраны — основу клеточных мембран.



Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) является универсальным аккумулятором энергии и ее источником для самых различных процессов в живой клетке. Энергия заключена в двух пиррофосфатных связях между α - и β - и между β - и γ -фосфатными остатками АТФ (макроэргические связи). Свободная энергия гидролиза этих связей составляет 29,4 и 36,1 кДж/моль.



Образовавшаяся в результате гидролиза молекула H_3PO_4 опять используется для синтеза АТФ через каскад ферментативных реакций. Синтез всех макроэргических связей катализируется ферментами — фосфокиназами.

7

Углерод, изотопы углерода. Простейшие углеводороды: метан, этилен, ацетилен. Карбиды кальция, алюминия и железа. Оксиды углерода (II) и (IV). Карбонилы переходных металлов. Угольная кислота и ее соли

7.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы

C 6 Углерод 12,011(1) $2s^2 2p^2$	Si 14 Кремний 28,0855(3) $3s^2 3p^2$	Ge 32 Германий 72,59(3) $4s^2 4p^2$	Sn 50 Олово 118,710(7) $5s^2 5p^2$
Pb 82 Свинец 207,2(1) $6s^2 6p^2$			

Главную подгруппу IV группы периодической системы составляют *p*-элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец.

Углерод имеет два стабильных изотопа: ^{12}C (98,9%) и ^{13}C (1,1%). Радиоактивный изотоп ^{14}C , испускающий β -частицы ($T_{1/2} = 5720$ лет), постоянно образуется в верхних слоях атмосферы из изотопа ^{14}N под действием нейтронов космического излучения. Количественное определение изотопа ^{14}C позволяет определить возраст образцов, что особенно важно в геологии, археологии, истории и палеонтологии. У кремния три стабильных изотопа ^{28}Si (92,97%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). У олова 10 стабильных изотопов (с массовыми числами от 112 до 124), наиболее распространен изотоп ^{130}Sn (33%). Германий и олово существуют в виде смеси пяти (у каждого) изотопов, больше всего изотопа ^{74}Ge (36,7%) и ^{208}Pb (52,3%).

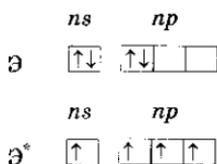
Все элементы, кроме германия, давно известны человеку. Sn и Pb древние египтяне выплавляли из их руд за 3000 лет до н.э.

Таблица 24. Атомные радиусы и энергия ионизации атомов *p*-элементов IV подгруппы

Химический элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,062	0,102	0,109	0,124	0,122
Энергия ионизации атома, эВ	11,27	8,15	7,89	7,24	7,41

Углерод известен человеку с глубокой древности. Кремний был впервые получен в 1823 г. Существование германия предсказал Д.И. Менделеев в 1871 г., он же с поразительной точностью предсказал свойства этого элемента, выделенного в 1886 г.

Строение валентных уровней электронных оболочек атомов элементов этой подгруппы: ns^2np^2 — всего 4 валентных электрона. В возбужденном состоянии атома один из *s*-электронов внешней оболочки переходит на ее же *p*-подуровень, а *p*-электроны распариваются:



Затраты энергии на переход электрона на следующий энергетический подуровень с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании четырех связей.

Таким образом, атомы элементов подгруппы способны проявлять в соединениях степень окисления +2, +4 или -4. Действительно, их внешние бинарные соединения, например, оксиды, имеют одинаковый состав: CO_2 , SiO_2 , SnO_2 , GeO_2 и PbO_2 .

Однако как в физических, так и в химических свойствах элементов подгруппы наблюдаются существенные различия. Они обусловлены различием размеров и энергий ионизации атомов (см. Таблицу 24).

С увеличением размеров атомов (и уменьшением величины энергии ионизации атомов) в ряду *C — Pb* наблюдается существенное усиление металлических свойств элементов. Если углерод и кремний (простое вещество) — неметаллы, а гидраты их высших оксидов обладают кислотными свойствами, то свинец — типичный металл, а у его гидратов свойства основания. В целом для углерода более устойчивы соединения, в которых он имеет

степень окисления +4, для свинца наиболее характерны соединения, в которых он проявляет степень окисления +2. Отрицательная степень окисления (-4) для элементов подгруппы нетипична.

Водородные соединения элементов подгруппы имеют общую формулу RH_4 . Их прочность уменьшается в ряду от C к Pb: если CH_4 (метан) — прочное вещество, то PbH_4 в свободном виде выделить не удается.

7.2. Углерод. Карбиды

7.2.1. Нахождение в природе

По содержанию в земной коре углерод занимает 17-е место среди элементов: на его долю приходится около 0,14 ат. % от общего числа атомов земной коры. Вместе с тем значение углерода чрезвычайно велико, т.к. его соединения являются основой всех живых организмов. В среднем живые организмы, составляющие биосферу, на 18 вес. % состоят из углерода (в теле человека 19,37% углерода).

<p>C 6</p> <p>Углерод</p> <p>12,011(1)</p> <p>$1s^2 2s^2 2p^2$</p>

Большая часть углерода сосредоточена в природных карбонатах ($CaCO_3$ — известняк, мрамор, мел, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ — доломит, $MgCO_3$ — магнезит) и в горючих ископаемых (нефть, каменный и бурый уголь, торф, горючие сланцы, природные горючие газы). В состав атмосферы углерод входит в виде углекислого газа CO_2 (0,03 об. %), в растворенном состоянии CO_2 находится в природных водах (в гидросфере его в 60 раз больше, чем в атмосфере).

Свободный углерод встречается в виде алмаза, графита и так называемого *аморфного углерода* (мелкодисперсный графит, основные разновидности — уголь и сажа). Некоторые каменные угли (т.н. *антрациты*) на 98% состоят из углерода.

7.2.2. Физические свойства

Известно четыре аллотропных модификации углерода, они отличаются строением кристаллических решеток: алмаз, графит, карбин и фуллерен.

Строение алмаза и графита, а также вытекающие из строения их кристаллических решеток физические свойства были подробно рассмотрены в Главе 6.8. Здесь добавим только, что кристаллизация углерода в алмазы проходила в недрах Земли на глубине 200–300 км при температуре около 3000°C и давлении около

200 тыс. атм. При нагревании алмазов выше 1200°C без доступа воздуха начинается их превращение в графит.

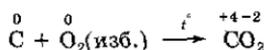
Алмаз представляет собой прозрачные (в т.ч. для рентгеновских лучей) бесцветные, сильно преломляющие свет кристаллы с плотностью 3,5 г/см³. **Графит** — жирная на ощупь масса серого цвета плотностью 2,2 г/см³, он непрозрачен. **Карбин** (его кристаллы состоят из линейных полимеров углерода общей формулы $(-C\equiv C-)_n$) — порошок черного цвета с плотностью 1,9 г/см³, создан искусственно в 1960 г., позднее обнаружен в природе. Переходит в графит при температуре более 2000°C. Если алмаз — диэлектрик, а графит — проводник электрического тока, то карбин — полупроводник. Молекулы **фуллерена** представляют собой полые сферы из 60, 70 или 80 атомов углерода; все связи в молекуле фуллерена насыщены. Фуллерены получены сравнительно недавно и в настоящее время интенсивно изучаются. **Аморфный углерод** (уголь, сажа) — черного цвета, тугоплавкий, прочный и электропроводный (его кристаллическая структура идентична структуре графита). *Сажа* (очень тонко измельченный графит) получается при неполном сгорании многих органических веществ, *уголь* получают нагреванием древесины без доступа воздуха.

7.2.3. Химические свойства

Углерод (в свободном состоянии) является типичным восстановителем.

В нормальных условиях углерод химически инертен, однако при высоких температурах его химическая активность весьма высока (далее будем обсуждать химические свойства углерода в наиболее распространенной его кристаллической модификации — графита, реакционная способность которого выше, чем у алмаза, но ниже, чем у аморфного угля). При нагревании углерод способен взаимодействовать и с металлами, и с неметаллами, и со сложными веществами.

1. При взаимодействии с кислородом образуются оксиды углерода (II) и (IV) (в зависимости от количества кислорода):



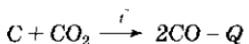
2. В присутствии катализатора (никель) и при нагревании углерод реагирует с водородом с образованием метана:



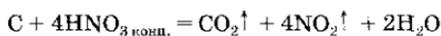
3. При взаимодействии с серой образуется сероуглерод (пары серы пропускают через раскаленный уголь):



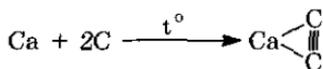
4. При взаимодействии раскаленного угля с углекислым газом (CO_2) образуется *угарный газ* (CO), а при взаимодействии с парами воды — смесь угарного газа и водорода:



5. В концентрированных серной и азотной кислотах углерод при нагревании растворяется:

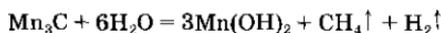
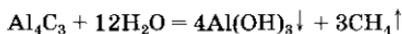
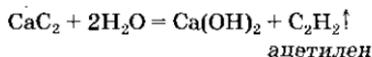


6. В реакциях с активными металлами (более сильными восстановителями) уголь проявляет не характерные для него свойства окислителя. При этом образуются карбиды металлов. Наибольшее практическое значение имеет карбид кальция:



Чистый карбид кальция представляет собой бесцветные кристаллы, образованные ионами Ca^{2+} и C_2^{2-} .

В целом карбиды щелочных, щелочноземельных металлов и Al солеобразны, поскольку содержат катионы металлов и анионы углерода. Они энергично разлагаются водой, в зависимости от природы металла реакция идет по одному из трех путей:



Карбиды переходных металлов (Fe_3C , Mo_2C , W_2C и WC и другие) относятся к металлоподобным карбидам. Это так называемые карбиды внедрения: фактически они представляют собой сплавы, в которых атомы углерода внедряются в октаэдричес-

кие пустоты в кристаллической решетке металла¹. Присутствие углерода придает таким сплавам высшую твердость и химическую устойчивость (сталь, чугун). Химическая связь в подобных структурах осуществляется свободными обобществленными валентными электронами, в том числе электронами С), поэтому такие карбиды электропроводны. Элементы, близкие по значению электроотрицательности к углероду (такие, как В, Si), образуют с ним ковалентные карбиды с макромолекулярной структурой. Такие карбиды очень твердые и химически стойкие.

7. При высоких температурах углерод восстанавливает **малоактивные металлы** из их оксидов, при взаимодействии с оксидами активных металлов он диспропорционирует с образованием карбидов (технический способ получения большинства карбидов):



7.2.4. Применение

Технические алмазы применяют для шлифования особо твердых материалов и резки горных пород. Крупные алмазы² подвергают огранке (получаются *бриллианты*) и используют в ювелирных украшениях.

Из *графита* делают электроды (в промышленном электролизе), замедлители нейтронов в ядерных реакторах и грифели карандашей. Графит используют в качестве смазочного материала.

Кокс получают сильным нагреванием каменного угля без доступа воздуха, при этом удаляются летучие вещества и в дальнейшем кокс сгорает без пламени. Его применяют в металлургии в качестве восстановителя.

Сажу используют в качестве наполнителя при производстве резины и при изготовлении черных красок.

Стеклоуглерод (одна из форм аморфного углерода, в его структуре беспорядочно связаны между собой фрагменты алмаза, графита и карбина; обладает легкостью, тугоплавкостью, химической устойчивостью, механической прочностью и электропро-

1 Если углерод внедряется в структуру переходного металла со сравнительно небольшим размером атома, то он искажает ее, поэтому карбиды Q, Mn, Fe, Co и Ni менее твердые, чем карбиды Ti, V, W и Mo.

2 Вес алмазов (и бриллиантов — ограненных алмазов) измеряют в каратах (0,2 г). Самый крупный из найденных алмазов весит 3106 каратов (алмаз «Куллинан»).

водностью; получают термическим разложением углеродистых веществ) применяют для изготовления деталей, действующих в агрессивных средах, а также в авиации и космонавтике.

Высокую адсорбционную способность *активированного угля* (мелко измельченный тонкопористый древесный уголь) используют для очистки веществ от примесей; в медицине — для удаления из пищеварительного тракта растворенных вредных веществ и газов; в противогазах — для удаления вредных примесей из вдыхаемого воздуха.

7.3. Простейшие углеводороды: метан, этилен, ацетилен

Характерной особенностью углерода является его способность образовывать цепи связанных между собой атомов. Цепи могут быть любой длины, линейные или разветвленные, замкнутые или разомкнутые, с одинарными, двойными или тройными связями — в этом бесконечно разнообразие *углеводородов* (органических соединений, состоящих из двух элементов — углерода и водорода).

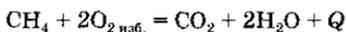
Рассмотрим свойства простейших углеводородов: метана (CH_4), этилена (C_2H_4) и ацетилена (C_2H_2).

Метан является представителем *алканов* — предельных углеводородов. В молекулах алканов атомы С связаны между собой простыми (одинарными) связями, а остальные валентности углерода насыщены атомами водорода.

Молекула метана (ее строение подробно рассмотрено в Главе 6.4) образована в результате *перекрывания* четырех sp^3 -орбиталей атома углерода с s-орбиталями четырех атомов водорода.

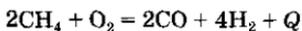
CH_4 — малорастворимый в воде газ без цвета и запаха, он легче воздуха.

Метан проявляет слабую химическую активность, не взаимодействует с кислотами и щелочами. Обладает свойствами *восстановителя*. В обычных условиях с кислородом не взаимодействует, но при поджигании горит слабым синеватым пламенем:



В смеси с воздухом (5–15 об. % CH_4) метан образует взрывчатые смеси.

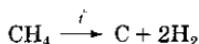
Продуктом неполного окисления метана является водород (метод получения водорода из природного газа):



Характерными для метана являются реакции замещения. Хлор и бром вытесняют водород из метана на свету при обычной температуре:

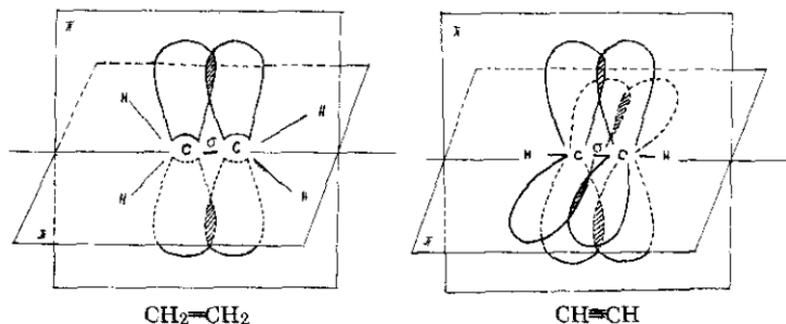


При высоких температурах метан разлагается:



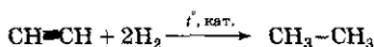
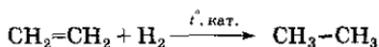
В молекулах *непредельных углеводородов* имеются ненасыщенные (двойные или тройные) связи между атомами углерода. К этому классу углеводородов относятся этилен и ацетилен.

В молекуле **этилена** (C_2H_4) каждый из атомов углерода отдает на образование σ -связей с двумя атомами водорода по одному электрону. Еще по два электрона каждый из атомов углерода отдает на образование двойной (одной σ - и одной π -) связи между собой (подробно строение молекул этилена и ацетилена см. ч. III, Глава 2.4 и 2.6). В молекуле **ацетилена** атомы углерода соединены одной σ - и двумя π -связями (тройная связь). σ -связи в этилене имеют гибридный характер sp^2 , а в ацетилене — sp .

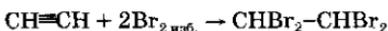


Поскольку π -связи почти вдвое слабее σ -связей, то наличие их в молекулах этилена и ацетилена придает этим веществам химическую активность, склонность к реакциям присоединения и к полимеризации. Их физические свойства также похожи: в обычных условиях это газы со слабым запахом, бесцветные, малорастворимые в воде.

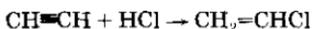
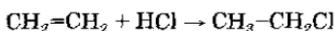
1. Присоединение *водорода* (при нагревании в присутствии катализатора — мелко раздробленного Ni, Pd или Pt):



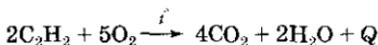
2. Присоединение галогенов (в обычных условиях):



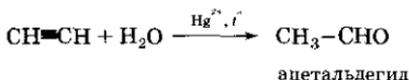
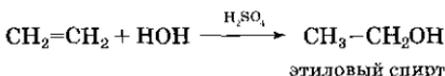
3. Присоединение галогеноводородов:



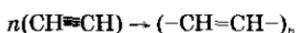
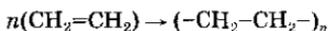
4. Взаимодействие с кислородом (горит ярким пламенем):



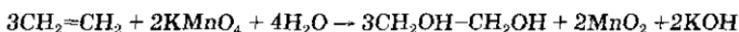
5. Присоединение воды в присутствии катализатора:



6. Реакция полимеризации:

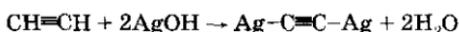


7. Этилен легко окисляется, например:



Обесцвечивание раствора KMnO_4 является *качественной реакцией на двойную связь (реакция Вагнера)*.

8. Подвижный водород в молекуле ацетилена способен заместиться металлами с образованием ацетиленидов металлов:

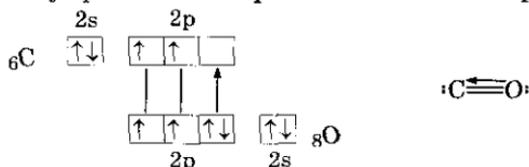


7.4. Оксиды углерода (II) и (IV). Карбонилы переходных металлов

Углерод образует два оксида CO и CO_2 .

Оксид углерода (II) CO (угарный газ). В молекуле CO атомы соединены между собой тремя связями. Две из них образованы по обменному механизму за счет p -электронов углерода и кислорода.

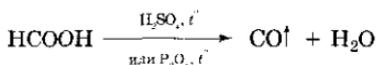
Третья связь образована по донорно-акцепторному механизму: для ее образования кислород отдает пару электронов (донор), а углерод (акцептор) предоставляет для их размещения свободную *p*-орбиталь. Эту третью связь принято обозначать стрелкой:



Следовательно, по строению молекула CO напоминает молекулу N_2 ($N \equiv N$). Действительно, молекула CO очень прочна и химически малоактивна.

Оксид углерода (II) в нормальных условиях — газ без цвета и запаха ($t_{пл.} = -205^\circ C$, $t_{кип.} = -191^\circ C$), очень мало растворим в воде (1:40 по объему) и очень ядовит: необратимо взаимодействуя с гемоглобином, он занимает место кислорода в молекуле гемоглобина. В результате нарушается процесс переноса кислорода от легких к тканям. В природе CO практически не встречается.

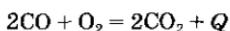
В лаборатории CO обычно получают действием концентрированной H_2SO_4 на муравьиную кислоту или пропусканием паров муравьиной кислоты над P_2O_5 (H_2SO_4 и P_2O_5 — водоотнимающие агенты):



В промышленности CO получают при пропускании углекислого газа над углем (Глава 7.2.3.).

Химическая активность угарного газа крайне низка. При обычных условиях он не реагирует ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами (несолеобразующий оксид). При высоких температурах вступает в окислительно-восстановительные реакции, как правило, в роли восстановителя (степень окисления повышается от +2 до +4, поэтому CO не считается солеобразующим оксидом — в реакциях с H_2O и NaOH он меняет степень окисления).

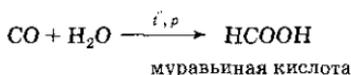
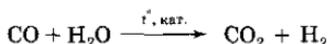
1. CO горит синим пламенем (на воздухе горение начинается при $700^\circ C$):



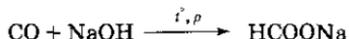
2. Восстанавливает металлы из их оксидов:



3. Взаимодействует с парами воды:



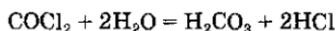
4. При повышенных температуре и давлении (120°C, 5 атм.) взаимодействует с NaOH с образованием муравьинокислого натрия:



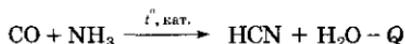
5. Взаимодействует с хлором (в присутствии катализатора — активированного угля или Pt или под действием облучения — прямого солнечного света) с образованием фосгена:



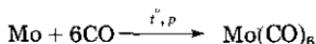
Фосген — очень ядовитый газ с характерным запахом, разлагается водой до H_2CO_3 (хлорангидрид угольной кислоты):



6. При взаимодействии оксида углерода (II) с аммиаком (500°C, катализатор — ThO_2) образуется цианистый водород (синильная кислота) HCN:



7. При высоких температурах и давлении CO взаимодействует с переходными металлами с образованием комплексных соединений — **карбонил**ов — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и т.д.:



Карбонилы никеля, железа, рутения и осмия представляют собой летучие жидкости. Большинство карбонилы — твердые кристаллические вещества. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворяются во многих органических растворителях. Все карбонилы ядовиты. При нагревании они разлагаются водой на металл и CO; так получают металлы высокой чистоты. Химическая стойкость карбонилы весьма высока: при обычной температуре они не взаимодействуют ни со щелочами, ни с кислотами (кроме дымящей HNO_3 — она их разрушает).

Все карбонилы диамагнитны (т.е. все электроны спарены).

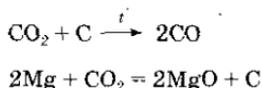
Между металлом и лигандами в карбонилах осуществляется как прямое, так и донорно-акцепторное взаимодействие. Подроб-

ное рассмотрение характера этого взаимодействия выходит за рамки данного пособия. Отметим только, что состояние атома металла в карбонилах близко к нейтронному, а его степень окисления равна 0. Смешанные карбонилы $Me(CO)_nX_m$, где X — одновалентный атом или радикал, используют в металлоорганическом катализе.

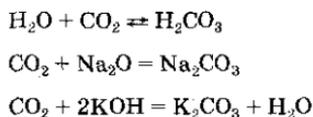
Оксид углерода (IV) CO_2 — углекислый газ — в нормальных условиях бесцветный газ с чуть кисловатым запахом и вкусом, застывающий в белую снегообразную массу при сильном охлаждении (т.н. «сухой лед»). Твердый CO_2 имеет молекулярную кристаллическую решетку. При нагревании до $-73^\circ C$ твердый CO_2 возгоняется. При давлении 60 атм. CO_2 переходит в жидкое состояние (жидкий CO_2 хранят и перевозят в баллонах). CO_2 мало растворим в воде (при $20^\circ C$ 88 : 100 по объему), он в 1,5 раза тяжелее воздуха. Не поддерживает дыхания и горения (содержание CO_2 в воздухе более 10% смертельно опасно).

Молекула CO_2 линейна: $O=C=O$, связь C—O полярная ковалентная. Поскольку связи в молекуле расположены симметрично, то сама молекула неполярна ($\mu = 0$).

Поскольку в молекуле CO_2 углерод проявляет высшую степень окисления (+4), то в реакциях CO_2 способен выступать только в роли окислителя. Например, при высоких температурах он взаимодействует с углем и с активными металлами:

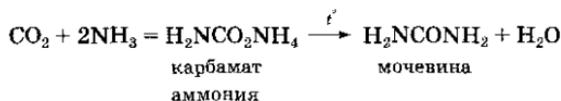


Как кислотный оксид (ангидрид угольной кислоты) CO_2 взаимодействует с водой (реакция обратима, причем равновесие смещено влево), а также основными оксидами и с растворами щелочей с образованием солей угольной кислоты.

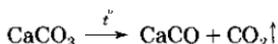


При пропускании CO_2 через раствор карбоната образуется гидрокарбонат.

При взаимодействии CO_2 с аммиаком образуется *карбамат аммония*, при нагревании которого образуется *мочевина*:



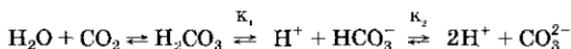
Получение CO_2 основано на разложении его солей — **карбонатов**. В промышленности для получения CO_2 используют обжиг известняка, в лаборатории — действие на карбонаты разбавленных кислот:



Применяют CO_2 в производстве соды, сахара, газированных напитков. Твердый спрессованный CO_2 (сухой лед) используют при проведении взрывных работ на угольных разработках (для увеличения полезной площади взрыва за счет мгновенного испарения «сухого льда»), для устранения облачности (в качестве центров кристаллизации для переохлажденной воды, из капелек которой состоят облака), а также для хранения скоропортящихся продуктов.

7.5. Угольная кислота и ее соли

Угольная кислота (H_2CO_3) — неустойчивая двухосновная кислота, существующая только в растворе:



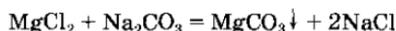
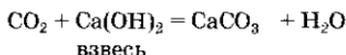
Эти процессы обратимы: при добавлении кислот увеличивается концентрация H_2CO_3 ; добавление щелочей приводит к сдвигу равновесия вправо и способствует растворению CO_2 .

Угольная кислота — средней силы, константы ее диссоциации по I и II ступеням равны, соответственно: $K_1 = 1,32 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4,84 \cdot 10^{-10}$.

Угольная кислота образует два ряда солей — средние соли **карбонаты** (Na_2CO_3) и кислые — **гидрокарбонаты** (NaHCO_3).

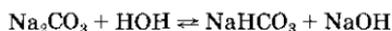
При нагревании угольная кислота разлагается на CO_2 и H_2O .

Хотя сама угольная кислота неустойчива, ее соли вполне устойчивы. Их получают при пропускании CO_2 через растворы щелочей или обменными реакциями с другими солями. При пропускании CO_2 через растворы щелочи сначала образуются карбонаты, а затем, если продолжать пропускание CO_2 , гидрокарбонаты металла. Реакцию CO_2 с гидроксидом кальция используют как *качественную на углекислый газ* — сначала образуется белый осадок CaCO_3 , который затем растворяется с образованием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

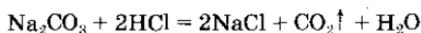


Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Гидрокарбонаты щелочноземельных металлов также хорошо растворимы в воде, а их карбонаты мало-растворимы.

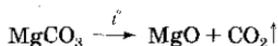
В водных растворах карбонаты щелочных металлов имеют щелочную реакцию, т.к. подвергаются гидролизу:



Качественной реакцией на ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- является их взаимодействие с более сильными кислотами, последние вытесняют угольную кислоту из солей, а та разлагается с выделением CO_2 (характерное «вскипание»):



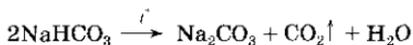
При нагревании карбонаты (все, кроме карбонатов щелочных металлов и аммония) разлагаются до оксида металла и диоксида углерода:



Карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения. Карбонат аммония при нагревании разлагается на аммиак, воду и CO_2 :



Гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:



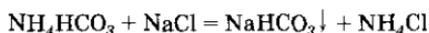
Среди солей угольной кислоты самое большое практическое значение имеют сода, поташ и карбонат кальция.

Карбонат натрия образует несколько кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 7$ и 10), наиболее устойчив $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — это кристаллическая сода. При прокаливании ее получают безводную (кальцинированную соду) Na_2CO_3 .

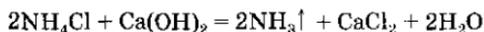
Наиболее широко используют соду в производстве стекла, мыла и бумаги. В медицине, в кондитерском деле, в хлебопечении используют также т.н. питьевую соду — NaHCO_3 . Производство

(и потребление) соды является одним из крупнейших среди всех неорганических веществ — десятки млн. тонн в год.

Основные количества соды получают *методом Сольвэ*: насыщенный раствор NaCl охлаждают, насыщают аммиаком и затем через полученный раствор пропускают под давлением CO₂. Образовавшуюся питьевую соду (она малорастворима в холодной воде) отфильтровывают:



В дальнейшем NaHCO₃ прокаливают, получая кальцинированную соду, а выделяющийся при этом CO₂ вновь используют в производстве. Аммиак также возвращают в производственный цикл нагреванием с известью:



Карбонат калия (поташ) K₂CO₃ применяют в производстве жидкого мыла, оптического тугоплавкого стекла и пигментов. Поташ получают действием CO₂ на раствор КОН (из-за высокой растворимости KHCO₃ поташ нельзя получить по методу Сольвэ: он не выпадает в осадок, и обменная реакция NH₄HCO₃ с KCl полностью обратима).

Карбонат кальция (CaCO₃ — известняк, мрамор, мел) широко используют в строительстве.

8

Кремний. Силан. Силициды. Оксид кремния (IV). Кремниевые кислоты, силикаты

8.1. Кремний. Силан, силициды

8.1.1. Общее рассмотрение

Кремний является электронным аналогом углерода: у него 4 валентных электрона: $3s^2p^2$. Однако размер атома кремния больше, чем у углерода, а энергия ионизации атома — ниже. Поэтому металлические свойства выражены у кремния сильнее, чем у углерода, а неметаллические — слабее.

Si	14
Кремний	
28,0855(3)	
$2p^6 3s^2 3p^2$	

В соединениях кремний склонен проявлять степень окисления +4 или -4, т.к. для атома кремния более характерно состояние sp^3 -гибридизации орбиталей. Потому во всех соединениях, кроме оксида кремния (II) SiO , кремний четырехвалентен.

8.2.2. Нахождение в природе

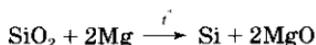
Кремний — второй после кислорода элемент по распространенности в земной коре — 25,8 вес. % от массы земной коры, что составляет 16,7% от общего числа атомов земной коры (по атомным процентам он на 3 месте после кислорода и водорода).

В свободном состоянии кремний в природе не встречается, однако большая часть земной коры состоит из силикатных пород (смеси соединений кремния с кислородом и другими элементами). Наиболее распространен кремнезем (SiO_2), который встречается в виде песка и кварца. Кроме того, природный кремний встречается в виде силикатов — производных кремниевой кислоты: *полевой шпат (альбит)* $NaAlSi_3O_8$, *полевой шпат (ортоклаз)* $KAlSi_3O_8$, *глина (каолин)* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, *асбест* $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, *слюда* $KAl_3[Si_3O_{10}](OH, F)_2$, *талък* $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, *нефелин* $Me(AlSiO_4)$ (Me — Na, K) и другие.

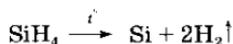
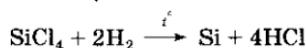
Следовые количества кремния содержатся в организмах растений и животных.

8.2.3. Получение

Свободный кремний получают из его природного оксида (IV) восстановлением при высокой температуре коксом (в промышленности реакцию проводят в электрических печах) или активными металлами (магнием или алюминием).



Для получения более чистого кремния используют восстановление тетрахлорида кремния водородом при 1200°C или разложение SiH_4 при 400–600°C:



8.2.4. Физические свойства

Свойства кремния сильно зависят от того, в какой из двух возможных аллотропных модификаций он находится — аморфной или кристаллической.

Аморфный кремний получают при восстановлении SiO_2 магнием. Он представляет собой бурый порошок, из расплава которого в вакууме методом зонной плавки получают кристаллический кремний с заданными свойствами.

Кристаллический кремний представляет собой темно-серые кристаллы с металлическим блеском, очень твердые, но хрупкие (плотность 2,3 г/см³, $t_{\text{пл.}} = 1410^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 2620^\circ\text{C}$).

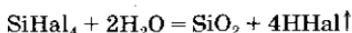
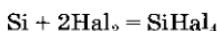
Структура кристаллического кремния подобна структуре алмаза: каждый атом в решетке кремния окружен тетраэдрически четырьмя другими и связан с ними четырьмя ковалентными связями. Однако связи между атомами кремния в кристаллической решетке гораздо слабее, чем связи между атомами углерода в алмазе. Часть ковалентных связей в кристалле кремния разрушена даже при обычных условиях, и в нем имеются свободные электроны. Поэтому кремний обладает небольшой электропроводностью (около 0,007 электропроводности ртути). Повышение чистоты кремния приводит к понижению его электропроводности. При повышении температуры число разрушаемых связей в кристаллической решетке увеличивается (так же, как и при освещении). При этом увеличивается число свободных электронов и

возрастает электропроводность кремния (в отличие от металлов, электропроводность которых при нагревании падает). Следовательно, кремний является типичным полупроводником.

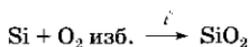
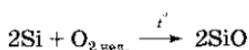
8.2.5. Химические свойства

При низких температурах кремний химически инертен, при высоких реагирует как с неметаллами, так и с некоторыми металлами. Аморфный кремний значительно более реакционноспособен, чем кристаллический. В большинстве случаев кремний является восстановителем, в реакциях с более сильными восстановителями (активными металлами) выступает в роли окислителя. Наиболее типичные степени окисления кремния в соединениях: +4 и -4.

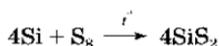
1. При взаимодействии с галогенами (с F_2 при комнатной температуре, с Cl_2 при нагревании выше $300^\circ C$, с Br_2 и I_2 — выше $500^\circ C$) образуются галогениды кремния $SiHal_4$. В обычных условиях SiF_4 — газ, $SiCl_4$ и $SiBr_4$ — жидкости, SiI_4 — твердое вещество, все они разлагаются водой до оксида кремния (IV) и галогеноводорода:



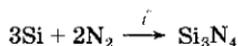
2. При нагревании выше $400^\circ C$ кремний взаимодействует с кислородом с образованием оксидов SiO и SiO_2 (в зависимости от количества O_2):



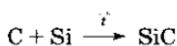
3. При температуре выше $600^\circ C$ взаимодействует с серой:



4. При нагревании выше $1000^\circ C$ реагирует с азотом:

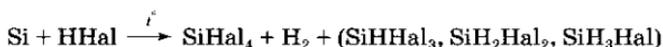


5. При очень высоких температурах (около $2000^\circ C$) кремний соединяется с углеродом с образованием карбида кремния (т.н. карборунд):

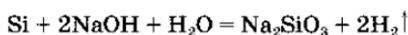


SiC — бесцветное кристаллическое вещество, по прочности уступающее только алмазу. Его кристаллическая решетка похожа на решетку алмаза: каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода, и наоборот. Ковалентные связи, соединяющие атомы, по прочности близки к связям между атомами углерода в алмазе.

6. Взаимодействие с галогеноводородами (с HF — при комнатной температуре, с HCl и HBr выше 300–500°C):

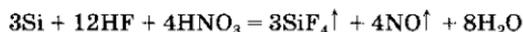


7. В водных растворах щелочей кремний растворяется:

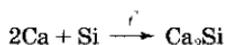


с образованием солей кремниевой кислоты (H_2SiO_3).

8. Кислоты (кроме смеси концентрированных плавиковой и азотной) с кремнием не взаимодействуют; в смеси HF и HNO_3 кремний растворяется:



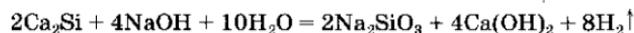
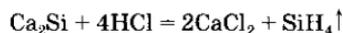
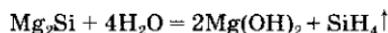
9. При взаимодействии с активными металлами и их оксидами образуются *силициды* металлов:



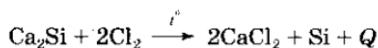
Еще один способ получения силицидов — взаимодействие кремния с гидридами металлов:



Силициды щелочных, щелочноземельных металлов и Mg разлагаются водой, щелочами и разбавленными кислотами с образованием простейшего водородного соединения кремния *моносилана* (его называют просто *силан*):

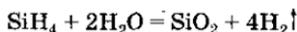


При нагревании на воздухе или в парах галогена они воспламеняются, например:



Силициды переходных металлов характеризуются высокой твердостью и устойчивостью к нагреванию, они очень тугоплавки и не окисляются даже при высоких температурах. Химическая стойкость силицидов также весьма высока: они не растворяются в кислотах, щелочах и органических растворителях. По структуре они похожи на карбиды некоторых переходных металлов: слои и цепи из атомов кремния размещены в кристаллической решетке металла. Высокая стойкость позволяет использовать силициды в качестве коррозионно- и жаростойких покрытий. Некоторые силициды (например, ReSi_2 , CrSi_2) используются как высокотемпературные проводники.

Силан — ядовитый бесцветный газ с неприятным запахом плесени. Он относится к *кремневодородам* — гомологическому ряду силанов с общей формулой SiH_{2n+2} (по строению молекул они подобны алканам $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Первые члены ряда (моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6) — газы, остальные вплоть до последнего известного Si_8H_{18} — летучие жидкости. Все они весьма реакционноспособны, ядовиты и обладают неприятным запахом. На воздухе силаны горят с образованием SiO_2 и H_2O , водой (медленно) и щелочами разлагаются (с выделением водорода):



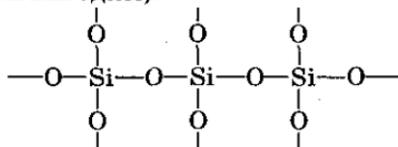
С галогенами они реагируют подобно углеводородам, последовательно обменивая на галоген один атом водорода за другим:



Взаимодействуют с галогеноводородами (катализатор — AlCl_3):



Энергия связи Si—Si относительно невысока (213 кДж/моль, для сравнения — энергия связи C—C составляет 347 кДж/моль). Этим объясняется увеличение реакционной способности силанов с увеличением длины их цепи, а также небольшая длина цепей Si—Si (до $n = 8$). С другой стороны, энергия связи Si—O составляет 443 кДж/моль, поэтому практически все природные соединения кремния состоят из цепей и сеток, образованных связями Si—O (они энергетически выгодны):



8.2.6. Применение

Кристаллический кремний используют в качестве полупроводника в электротехнике и электронике. Его применяют для преобразования энергии солнечного излучения в электрическую в так называемых «солнечных батареях» (питание радиоустановок на космических кораблях). В металлургии технический кремний используют как легирующую добавку в производстве сталей и сплавов цветных металлов (кремнистые стали отличаются высокой прочностью и жаростойкостью), а также в качестве восстановителя при получении металлов.

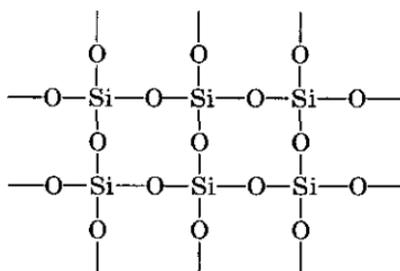
8.2. Оксид кремния (IV)

8.2.1. Общее рассмотрение. Физические свойства

Оксид кремния (IV) SiO_2 (кремнезем) — самое распространенное в земной коре соединение (около 12% массы земной коры); 43% земной коры (по массе) составляет химически связанный SiO_2 в составе различных горных пород. Основной природной формой SiO_2 является минерал *кварц*, в том числе песок — загрязненный примесями кварц.

SiO_2 — очень твердое и тугоплавкое вещество (плотность $2,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления более 1700°C). Наиболее устойчивой модификацией кремнезема является кварц. При нагревании выше 800°C кварц последовательно переходит в *тридимит* и далее в *кristобалит* (при 867°C и 1470°C соответственно) — модификации кварца, несколько отличающиеся кристаллической структурой и плотностью ($2,26$ и $2,32 \text{ г/см}^3$ соответственно). Дальнейшее нагревание приводит к расплаву SiO_2 (при 1723°C ; при быстром нагревании кварц плавится при 1610°C). При быстром охлаждении расплава получается *кварцевое стекло* (плотность $2,20 \text{ г/см}^3$) — это аморфная модификация кремнезема. Кварцевое стекло имеет низкий температурный коэффициент расширения, поэтому из него готовят химическую посуду, устойчивую к резким перепадам температуры.

Оксид кремния (IV) не существует в виде мономера — это полимер, атомы которого образуют трехмерную кристаллическую решетку. В ней каждый атом кремния тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, и каждый атом кислорода соединен с двумя атомами кремния:



Таким образом, кристаллическая решетка кремнезема представляет собой тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, которые связаны между собой «мостиками» — общими атомами кислорода. В различных кристаллических модификациях угол связи между тетраэдрами $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ разный (от 120° до 180°), а переход из одной кристаллической модификации в другую сопровождается разрывом связей (и образованием новых — с другими углами между связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Например, в кристалле кварца тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ расположены в виде спирали вокруг центральной оси. В аморфном состоянии упорядоченность расположения тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ нарушена.

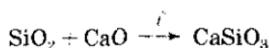
В природе встречаются все разновидности кремнезема. В основном это кварц, который встречается в виде песка, а также в виде крупных кристаллов. Некоторые его разновидности имеют особые названия: *горный хрусталь* — большие прозрачные кристаллы, *аметист* — фиолетовые прозрачные кристаллы, *дымчатый топаз* — серо-коричневые, *хризопраз* — зеленые. Мелкокристаллические модификации кварца (с примесями других веществ) — это *халцедон* и его разновидности *агат* и *яшма*.

Тридимит и кристобалит встречаются в виде включений в вулканическую лаву.

Аморфный кремнезем встречается в природе в виде минерала опала состава SiO_2 и H_2O .

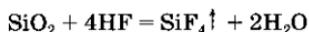
8.2.2. Химические свойства

Оксид кремния (IV) SiO_2 практически нерастворим в воде (7–16 мг/л для кристаллических и 83 мг/л для аморфной модификаций). Будучи кислотным оксидом, SiO_2 при сплавлении взаимодействует с твердыми щелочами, основными оксидами и карбонатами с образованием солей кремниевой кислоты (силикатов):



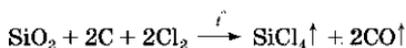


Растворы щелочей также действуют на SiO_2 . С кислотами (за исключением плавиковой) SiO_2 не взаимодействует:

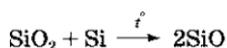


Последняя реакция лежит в основе «*травления*» стекла, поэтому плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде¹.

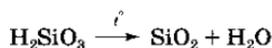
При нагревании смеси SiO_2 с углеродом образуется карбид кремния (карборунд), при действии хлора на накалившую смесь SiO_2 с углем образуется хлористый кремний:



При взаимодействии SiO_2 с кремнием может быть получен оксид кремния (II) SiO (в природе не встречается):



SiO_2 является ангидридом кремниевых кислот общей формулы $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В силу малой растворимости в воде SiO_2 их получают косвенным путем. При нагревании их можно обезводить:



Получаемый при этом SiO_2 имеет очень развитую поверхность, его называют *силикагелем* и используют в качестве осушителя (прокаленный, он хорошо адсорбирует влагу) и в качестве сорбента в хроматографии.

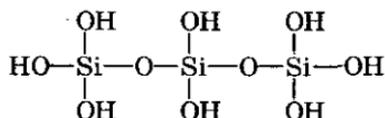
8.2.3. Применение

SiO_2 используют для производства стекла, керамики, силикатного кирпича, бетона. Чистый кварц используют в приборостроении (его кристаллы являются пьезоэлектриками, т.е. могут почти без потерь преобразовывать электрическую энергию в механическую). Кварцевое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому кварцевые лампы используют в медицине и в оптических приборах. Об использовании кварцевого стекла для химической посуды мы уже упоминали.

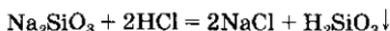
1 Взаимодействие «реального» стекла с HF может быть выражено уравнением:
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 28\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{CaF}_2 + 6\text{SiF}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$.

8.3. Кремниевые кислоты, силикаты

Состав кремниевых кислот (соединений оксида кремния (IV) с водой) может быть выражен общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m и n — целые числа. Наиболее простое (тетраэдрическое) строение имеет молекула ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 ($m = 2$, $n = 1$). Более устойчивы поликремниевые кислоты $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$: $m \geq 1$, $n \geq 1$. В них тетраэдрические структурные единицы объединены в цепи или слои:



Свободная кремниевая кислота практически нерастворима в воде, однако она легко образует коллоидные растворы, которые осаждаются при стоянии в виде бесцветного студня общей формулы $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Получают кремниевую кислоту из ее солей, действуя на них кислотой в растворе:



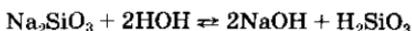
H_2SiO_3 как кислота слабее угольной (константа диссоциации по первой ступени $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$), поэтому в водных растворах угольная кислота вытесняет кремниевую из ее солей (эту реакцию используют как *качественную на силикат-ион*):



При накаливании происходит обратный процесс: кремниевая кислота вытесняет более летучую угольную.

Соли кремниевой кислоты называют *силикатами*, они обычно нерастворимы в воде. Исключение составляют силикаты калия и натрия, концентрированные водные растворы которых называют «жидким стеклом».

Как соли слабой кислоты, силикаты натрия и калия в воде подвергаются гидролизу, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:



В большинстве случаев силикаты получают сплавлением SiO_2 с соответствующими гидроксидами или карбонатами.

Состав силикатов принято изображать формулой в виде соединения оксидов элементов, например, силикат кальция CaSiO_3 или $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

9

Бор. Трифторид бора. Орто- и тетраборные кислоты. Тетраборат натрия

9.1. Бор. Трифторид бора

Бор — химический элемент главной подгруппы III группы периодической системы.

Природный элемент состоит из двух изотопов: ^{10}B (19%) и ^{11}B (81%). Свободный бор впервые выделен в 1808 г.

На валентном уровне электронной оболочки бора, как и у всех элементов подгруппы, — 3 электрона: $2s^2 2p^1$, однако по свойствам он сильно отличается от других членов подгруппы — это единственный неметалл среди металлов (Al, Ga, In и Tl). По свойствам он близок к кремнию, своему соседу по периоду.

Чистый бор представляет собой бесцветные кристаллы, по твердости приближающиеся к алмазу (плотность $2,3 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл.}} = 2075^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 3860^\circ\text{C}$). Очень чистый бор плохо проводит электрический ток, однако нагревание до 800°C увеличивает его электропроводность почти в миллион раз.

В соединениях бор трехвалентен (типичная степень окисления +3, менее характерна -3).

Земная кора на $5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе состоит из бора (это около $5 \cdot 10^{-4}$ ат. %). Свободный бор в природе не встречается — только в виде соединений с кислородом. Это минералы *сассолин* H_3BO_3 (борная кислота), *бура* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *кернит* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и другие бораты. Небольшие количества бора содержатся также в буровых водах нефтяных месторождений; наземные растения имеют в своем составе $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}\%$ бора (от веса сухого вещества). В живых организмах бор находится в следовых количествах.

В обычных условиях бор химически инертен (взаимодействует только с фтором), при нагревании взаимодействует с кислородом, хлором, бромом, серой, азотом и углеродом, с водой, растворами щелочей и некоторых кислот, реагирует с металлами.

B 5

Бор

10,811(5)

$1s^2 2s^2 2p^1$

раску: Cr_2O_3 и FeO — зеленую, CoO — синюю, MnO_2 — фиолетовую, Fe_2O_3 — желтую и т. д.

При нагревании вязкость стекла уменьшается, оно постепенно размягчается, что позволяет выдувать или прессовать из него различные изделия.

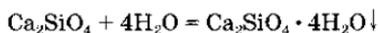
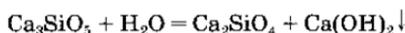
Цемент

Цемент представляет собой широко используемый в строительстве зеленовато-серый порошок, затвердевающий после смешивания его с водой в камнеподобную массу. Обычно его получают обжигом смеси глины с известняком и песком при температуре $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$.

Различают «обычный» и «портлендский» цемент. Затвердевание «обычного» цемента происходит с участием углекислого газа воздуха:



При затвердевании «портлендского» цемента происходит гидролиз силикатов с последующим образованием кристаллогидратов:



Смесь цемента, воды и наполнителей (песок, гравий, щебень, шлак) называют бетоном; залитую бетоном железную арматуру называют железобетоном. Бетон широко используют в строительстве.

Керамика

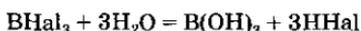
Керамикой называют материалы и изделия, которые вырабатываются из природных глин и их смесей с различными добавками путем формовки, обжига и сушки. Это «грубая» керамика — *кирпич*, огнеупорные (*шамот*) и кислотоупорные (*клинкер*) материалы, изразцы, черепица, посуда и т. д.; и «тонкая» керамика — *фарфор*, *фаянс* и изделия из них. Чем больше каолина в глине, тем выше их пластичность и огнеупорность. Чистый каолин представляет собой белую, нежную на ощупь массу, состоящую из мелких пластинчатых частиц. Он очень пластичен — богатые им глины (их называют жирными) используются в производстве тонкой фарфоровой посуды.

Химическая активность мелко раздробленного бора гораздо выше активности бора крупнокристаллического: например, последний не растворяется в крепких растворах щелочей даже при кипячении.

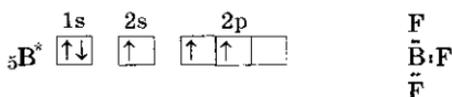
1. При взаимодействии бора с галогенами (с F_2 при комнатной температуре, с остальными — при нагревании) образуются *галогениды бора* $BHal_3$:



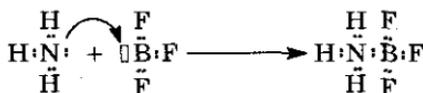
Это бесцветные, дымящие на воздухе вещества (взаимодействуют с парами воды); BF_3 и BCl_3 — газы, BBr_3 — жидкость, BI_3 — твердое тело (в н.у.). Они разлагаются водой (кроме BF_3 — он гидролизуется незначительно):



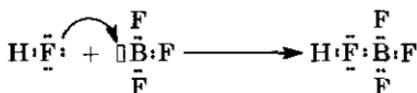
Наиболее важен трифторид бора BF_3 . В его молекуле возбужденный атом бора отдает на образование трех ковалентных связей с атомами фтора три электрона. При этом одна *p*-орбиталь остается свободной:



До завершения октета атому бора в BF_3 не хватает двух электронов. Поэтому трифторид бора — типичная кислота Льюиса — легко вступает в химическую связь с основаниями Льюиса — соединениями, имеющими «лишнюю» пару электронов (такими, как молекула аммиака или NH_3):

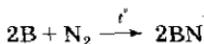


При взаимодействии BF_3 с NH_3 образуется *фтороборная кислота* $H[BF_4]$. Это сильная кислота (сильнее NH_3); сама она устойчива только в растворе, но большинство ее солей вполне устойчивы и хорошо растворяются в воде.



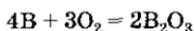
Трифторид бора применяют в качестве наполнителя счетчика нейтронов и катализатора в органическом синтезе, кроме того, его используют для разделения изотопов бора.

2. При температуре выше 1200°C бор взаимодействует с азотом с образованием нитрида бора BN:

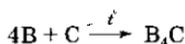


Это белый кристаллический порошок, в нормальных условиях химически инертный, по кристаллической структуре подобный графиту. Устойчив ко всем химическим реагентам, кроме F_2 (в токе F_2 самовоспламеняется с образованием BF_3 и N_2), HF (разлагается с образованием NH_4BF_4) и горячих растворов щелочей (с выделением NH_3).

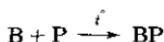
3. При 700°C горит на воздухе с образованием оксида бора (III) (твердая бесцветная стекловидная масса):



4. При взаимодействии с углеродом (накаливание в электрической печи) образуется карбид бора B_{12}C_3 (упрощенная формула B_4C) — твердые блестящие кристаллы, тугоплавкие и химически инертные:



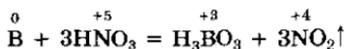
5. При 1000°C соединяется с фосфором с образованием фосфида бора BP — твердые тугоплавкие кристаллы с алмазоподобной структурой, обладает свойствами полупроводника



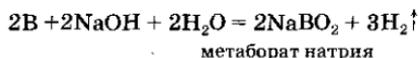
6. При высокой температуре бор взаимодействует с парами воды:



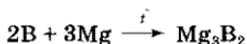
7. Взаимодействует с кислотами — окислителями (концентрированными HNO_3 и H_2SO_4):



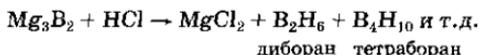
8. Порошок бора медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей:



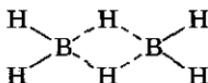
9. Степень окисления -3 бор проявляет в соединениях с металлами — *боридах*, их получают сплавлением бора с некоторыми металлами:



Бориды щелочных и щелочноземельных металлов и Mg разлагаются водой и кислотами с образованием *бороводородов* (боранов):



Наиболее устойчива и изучена молекула диборана:



По свойствам бораны похожи на углеводороды и силаны соответствующего состава; они бесцветны, ядовиты и неустойчивы, разлагаются водой.

Бориды переходных металлов химически устойчивы.

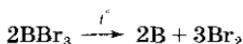
Получение

Получение бора основано на разложении природных минералов (боратов) кислотами. Полученную борную кислоту переводят нагреванием в *борный ангидрид* (B_2O_3), который затем восстанавливают металлами (Mg, Zn):



MgO удаляют обработкой соляной кислотой. Полученный бор загрязнен примесями борида магния.

Чистый бор получают разложением паров бромида на раскаленной W или Ta нити:



Применение

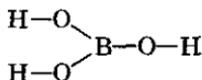
Добавки бора придают сплавам прочность, твердость и коррозионную стойкость. Соединения бора — нитриды и фосфиды — используют в качестве полупроводников.

Бор применяют в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах.

Буру и борную кислоту используют в медицине (антисептик); в качестве микроудобрений их добавляют в почву.

9.2. Орто- и тетраборные кислоты. Тетраборат натрия

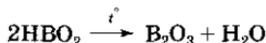
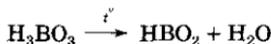
При растворении борного ангидрида B_2O_3 в воде образуется борная (ортоборная) кислота H_3BO_3 :



Это бесцветные кристаллы, малорастворимые в ацетоне и эфире, но хорошо растворимые в воде (50 г/л) и в спирте (90 г/л). Борная кислота окрашивает пламя в характерный зеленый цвет.

Пространственная структура иона BO_3^{3-} отвечает плоскому равностороннему треугольнику.

При нагревании H_3BO_3 сначала переходит в метаборную кислоту HBO_2 , а затем в борный ангидрид:



Борная кислота трехосновная, в воде она диссоциирует по трем ступеням:



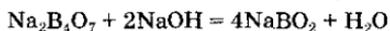
Это очень слабая кислота, она легко вытесняется из своих солей другими кислотами.

Бораты (соли борной кислоты) являются, как правило, производными различных полиборных кислот с общей формулой $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, чаще всего — тетраборной кислоты ($n = 2, m = 1$ $H_2B_4O_7$).

Тетраборная кислота является гораздо более сильной, чем ортоборная ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}, K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$). В свободном состоянии $H_2B_4O_7$ не выделена. Ее соли образуются при нейтрализации H_3BO_3 щелочами:



В избытке щелочи образуются *метабораты*:



Наиболее важным из солей борной кислоты (боратов) является бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («ювелирная бура»).

В воде растворяются только бораты щелочных металлов. Их применяют для уменьшения «жесткости» воды, обусловленной наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Бораты кальция и магния, нерастворимые в воде, выпадают в осадок, и жесткость воды уменьшается.

Буру используют при производстве стекла, эмалей и керамики (окрашивает их в зеленый цвет), в качестве консервирующего средства для обработки кож в кожевенном производстве и для пропитки дерева (как антисептик). Бораты входят в состав стиральных порошков и других моющих средств.

10

Благородные газы. Примеры соединений криптона и ксенона

He 2 Гелий 4,002602 $1s^2$	Ne 10 Неон 20,179(1) $1s^2 2s^2 2p^6$	Ar 18 Аргон 39,948(1) $2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Kr 36 Криптон 83,80(1) $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
	Xe 54 Ксенон 131,29(3) $4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	Rn 86 Радон 222,0176 $5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$	

В главной подгруппе VIII группа периодической системы шесть элементов. Это благородные (инертные) газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Все они имеют энергетически устойчивый внешний уровень электронной оболочки атома — завершённый октет $ns^2 np^6$ — этим объясняется уникальность свойств элементов подгруппы.

Все благородные газы входят в состав атмосферы: содержание гелия в атмосфере составляет $4,6 \cdot 10^{-3}$ об. %; неона — $1,8 \cdot 10^{-3}$ об. %; аргона — 0,93 об. %; криптона — $1,1 \cdot 10^{-4}$ об. %; ксенона — $0,8 \cdot 10^{-6}$ об. % и радона — $6 \cdot 10^{-8}$ об. %.

Примечательна история открытия инертных газов. В 1893 г. английский ученый Д.Рэлей обратил внимание на то, что плотность азота, полученного из воздуха, больше плотности азота, полученного химическим путем. Это означало, что азот, выделенный из воздуха, содержал примесь более тяжелого газа. У.Рамзай выделил новый газ и выяснил, что тот ни в каких условиях не соединяется ни с какими известными веществами, а его спектр отличается от спектров всех известных ранее элементов. Газ (и новый элемент) назвали *аргон* (от греческого «argos» — ленивый). Позже У.Рамзаем были открыты *гелий* (греч. «helios» — Солнце, т.к. его обнаружили на Солнце раньше, чем на Земле, методом

Таблица 25. Свойства инертных газов

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный радиус, нм	0,122	0,160	0,191	0,201	0,220	0,231
Энергия ионизации, эВ	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Температура кипения, °С	-268,9	-245,9	-185,9	-153,2	-108,1	около -65
Температура плавления, °С	-272,6 (под давл.)	-248,6	-189,3	-157,1	-111,8	около -71
Плотность, г/л	0,178	0,900	1,784	3,745	5,851	9,73
Растворимость, число объемов на 100 объемов воды, 0°С	1,0	2,2	5,7	11,1	24,2	41,5

спектрального анализа), *неон* (греч. «neos» — новый), *криптон* (греч. «kryptos» — скрытый) и *ксенон* (греч. «xenos» — незнакомый). В 1900 г. был открыт *радон* (лат. «radius» — луч) при изучении некоторых минералов (образуется при распаде радия).

Здесь хотелось бы подчеркнуть, что в химии очень важно не отвергать неожиданные, не укладывающиеся в привычные представления результаты опыта, очень важно не «списывать» их на ошибку эксперимента. Иногда такие «кажущиеся ошибки» указывают на существование новых, не открытых еще явлений; заметить и объяснить их удается не всем. Это удалось лорду Рэлею — надеемся, удастся и Вам.

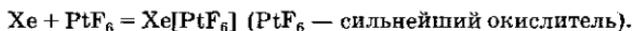
Мы уже говорили о том, что физические и химические свойства элементов главной подгруппы VIII группы уникальны.

Все они при нормальных условиях газы без запаха и цвета, плохо растворимые в воде. Их температуры кипения и плавления увеличиваются с увеличением размеров атомов (см. таблицу 25). Молекулы одноатомны.

Из таблицы видно, что гелий удается привести в жидкое состояние только при температуре, приближающейся к абсолютно нулю (-273,15°С). Жидкий гелий при температуре около 2°К обладает совершенно уникальным свойством — *сверхтекучестью* (открыта П.Л.Капицей в 1938 г. и теоретически обоснована Л.Д.Ландау, который создал квантовую теорию сверхтекучес-

ти — Нобелевские премии по физике 1962 г. (Ландау) и 1984 г. (Капица).

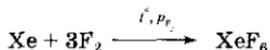
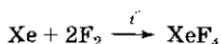
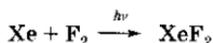
Что касается химических свойств благородных газов, то до 1962 г. было принято считать, что они абсолютно инертны, однако в 1962 г. произошел крупный «прорыв» в этой области: канадский химик Н. Бартлетт получил первое химическое соединение ксенона — гексафтороплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ (твердое оранжевое вещество, имеющее ионную кристаллическую решетку):



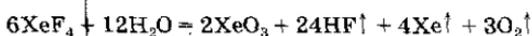
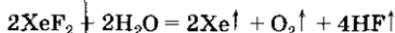
Позднее был получен ряд соединений ксенона, в которых он проявлял степень окисления +2, +4, +6 и +8. Оказалось, что некоторые фториды ксенона образуются непосредственно из элементов при обычной температуре на солнечном свету!

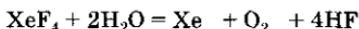
Получение соединений инертных газов является прекрасным примером того, что в химии «нет невозможного, есть маловероятное» (А. и Б. Стругацкие). Часто совершенно «не идущая» в одних условиях реакция оказывается возможной в других. Соединения, само существование которых считалось невозможным, оказываются не только синтезированными, но и выделенными. Надеемся, что читателю данного пособия удастся перевести еще одно явление из разряда «невозможных» в разряд «трудноосуществимых» — и будет сделан еще один шаг вперед на пути познания природы веществ и их превращений.

Фториды ксенона получают из смеси элементов при различных условиях: XeF_2 при нормальных условиях (действие солнечного света), XeF_4 — при нагревании до 400°C , XeF_6 — при нагревании и повышенном давлении фтора:

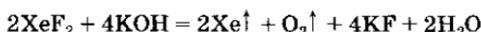


Молекула XeF_2 линейна, XeF_4 — представляет собой прямоугольную бипирамиду с атомом Xe в центре. Все фториды ксенона — бесцветные кристаллические вещества. Все они — очень сильные окислители и все взаимодействуют с водой. XeF_2 и XeF_4 разлагаются водой до ксенона, при этом выделяются кислород и HF :





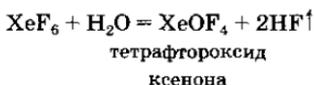
Еще более активно реакция идет в щелочной среде:



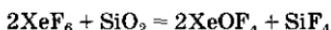
Взаимодействие с водой фторида ксенона (IV) приводит к образованию оксида ксенона (IV):



Частично гидролиз XeF_6 идет по реакции:

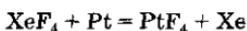


Тетрафтороксид ксенона можно также получить прямым взаимодействием с кремнеземом:

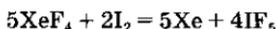


XeOF_4 — это летучая бесцветная жидкость (н.у.).

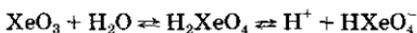
Все фториды ксенона — очень сильные окислители (окисляют даже платину):



Взаимодействие XeF_4 с иодом сопровождается воспламенением:



Оксид ксенона (VI) XeO_3 хорошо растворим в воде, его растворы устойчивы и вполне безопасны. В водных растворах XeO_3 образуется слабая ксеноновая кислота H_2XeO_4 (степень окисления ксенона +6):



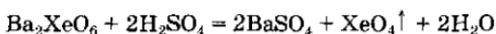
Хотя сама кислота неустойчива, ее соли (*ксенаты*) NaHXeO_4 и BaXeO_4 — вполне устойчивые при комнатной температуре кристаллические вещества.

Получены также соединения, в которых ксенон проявляет степень окисления +8: оксид ксенона (VIII) XeO_4 — очень взрывоопасный бесцветный газ (н.у.), соответствующая кислота H_4XeO_6 (очень неустойчива) и ее соли (*перксенаты*) Na_4XeO_6 и Ba_2XeO_6 — кристаллические вещества, довольно устойчивые в обычных условиях.

Перксенат натрия можно получить, действуя на щелочной раствор XeO_3 озоном:



XeO_4 может быть получен вытеснением из перхлората бария сильной кислотой (безводной H_2SO_4):



Реакцию ведут на холоде, т. к. при температуре выше 0°C XeO_4 взрывается:



Помимо фторидов ксенона к настоящему времени удалось получить фториды криптона (KrF_2 и KrF_4), радона (RnF_2 , RnF_4 и RnF_6), а также оксид радона (VI) RnO_3 .

Таким образом, хотя химическая активность благородных газов чрезвычайно низка (большинство их соединений — с самым электроотрицательным из элементов — фтором), нельзя говорить об их абсолютной химической инертности.

Применение

Аргон, неон, криптон и ксенон применяют для производства газоразрядных трубок (при прохождении тока через газ он светится: аргон — голубым, неон — красным светом). Криптоном заполняют электрические лампочки (это удлиняет срок их эксплуатации). Аргон применяют для создания инертной атмосферы при сварочных работах, при проведении некоторых химических реакций и в газожидкостной хроматографии. Гелием (самым легким после водорода газом) наполняют дирижабли и метеорологические зонды (он безопаснее водорода). Смесь гелия и кислорода (8:2) используют для дыхания водолазы — это позволяет избежать «кессонной болезни» при подъеме на поверхность (растворенный под большим давлением в крови азот «вскипает» при уменьшении давления, и его пузырьки закупоривают капилляры). Жидкий гелий используют для получения сверхнизких температур.

11

**Общая характеристика металлов.
Положение металлов в
периодической системе элементов
Д.И. Менделеева. Физические и
химические свойства. Коррозия.
Сплавы**

11.1. Общая характеристика металлов. Физические свойства

Все элементы в соответствии с их свойствами принято разделять на металлы, неметаллы и элементы, обладающие двойственной природой. Металлы — самая представительная группа элементов: 87 из 110 элементов — металлы. Это *s*-элементы I и II групп периодической системы, *p*-элементы III группы (кроме бора), все *d*-элементы и все *f*-элементы. Если провести в таблице Д.И. Менделеева диагональ от бериллия к астату, то слева от нее окажутся элементы-металлы, а справа — элементы-неметаллы (исключая элементы побочных подгрупп — переходные металлы). Элементы, расположенные вблизи диагонали, обладают двойственной природой (это Be, Al и др.).

В главе, посвященной металлической связи (Глава 6.6), мы подробно рассмотрели строение металлов и их свойства, обусловленные особенностями строения, поэтому здесь рассмотрим этот вопрос конспективно.

1. Атомы большинства металлов имеют на внешнем энергетическом уровне электронной оболочки небольшое количество электронов (от 0 до 3) и располагают избытком валентностных орбиталей (по сравнению с количеством валентных электронов).
2. Атомы металлов имеют сравнительно невысокие значения энергии ионизации.
3. В твердом состоянии металлы обычно имеют кристаллическое строение. Большинство металлов кристаллизуется в плотно упакованных кубической и гексагональных решетках. В узлах кристаллической решетки металла — катионы металла, окруженные «электронным газом» — делокализованным электронным облаком валентных электронов, которые свободно перемещаются по всему куску металла в поле положительных

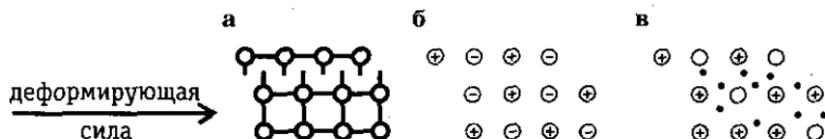


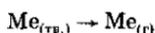
Рис.34. Деформация в атомной (а), ионной (б) и металлической (в) кристаллической решетке.

центров, осуществляя химическую связь между положительными ионами (металлическая связь).

4. С наличием свободных электронов связаны такие общие свойства металлов, как металлический блеск и непрозрачность, высокая тепло- и электропроводность, а также пластичность (способность к сильной деформации без нарушения прочности).

Действительно, при механическом воздействии на твердое тело происходит его механическая деформация — смещаются отдельные слои его кристаллической решетки. В результате атомная и ионная кристаллические решетки разрушаются (из-за разрыва ковалентных связей в первом случае и из-за взаимного отталкивания противоположно заряженных ионов во втором). При деформации кристаллической решетки металла последняя может изменять свою форму без разрушения: сцепление между смещенными слоями решетки сохраняется благодаря подвижности и свободе перемещений (в пределах куска металла) электронов (см. рис. 34). Самым пластичным (ковким) металлом является золото.

Мерой энергии связи в металлах является величина энергии атомизации металла. Энергия атомизации — это та энергия, которую необходимо затратить для распада 1 моля вещества на свободные атомы:



Величины энергии атомизации атомов разных металлов весьма различны и определяются электронным строением атомов. Очевидно, что чем прочнее связи в кристаллической решетке металла, тем прочнее и тверже металл, тем выше его температура кипения и плавления и т.д. Действительно, если температура плавления ртути равна $-61,2^{\circ}\text{C}$ (энергия атомизации 61,2 кДж/моль), то температура плавления самого тугоплавкого металла — вольфрама — равна 3420°C (836 кДж/моль).

В целом металлы делят на легкоплавкие ($t_{\text{пл.}} < 1000^{\circ}\text{C}$) и тугоплавкие ($t_{\text{пл.}} > 1000^{\circ}\text{C}$).

По значению плотности металлы делят на легкие ($\rho < 0,5$ г/см³) и тяжелые ($\rho > 0,5$ г/см³).

Самый тяжелый из металлов — осмий — в 40 раз тяжелее самого легкого — лития.

Твердость металлов также различна. Самый твердый из металлов — хром (режет стекло). Самые мягкие металлы — калий, рубидий и цезий — их легко разрезать ножом.

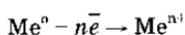
Величины электропроводности разных металлов меняются также в широких пределах: электропроводность серебра (серебро и медь — лучшие проводники тепла и электричества) в 75 раз выше электропроводности висмута. С повышением температуры электропроводность металлов уменьшается.

Разнообразием окраски металлы не отличаются: они либо серебристо-белые (серебро, никель, алюминий), либо серебристо-серые (свинец, железо). Медь красного цвета, золото — желтого.

По технической квалификации металлы разделяют на черные (железо и его сплавы) и цветные (все остальные металлы).

11.2. Химические свойства металлов

Мерой химической активности металлов является их восстановительная способность



простое	сложное
вещество	вещество

т.е. способность атомов отдавать свои валентные электроны, переходя в положительно заряженные ионы. Все металлы способны сравнительно легко отдавать валентные электроны, т.е. проявлять восстановительные свойства. *Степень восстановительной активности металлов отражает ряд напряжений.*

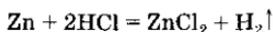
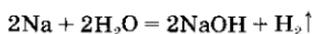
По положению металла в этом ряду можно судить о сравнительной величине энергии, затрачиваемой на отрыв от атома валентных электронов. Рассмотрим взаимодействие металлов с водой и кислотами — не окислителями.

Процесс восстановления металла включает три стадии: 1) отрыв атома (атомизация металла, т.е. разрушение кристаллической решетки — процесс требует затраты энергии $\Delta H_{\text{атом.}}$), 2) ионизация атома (требуются затраты энергии на отрыв электронов от атома $\Delta H_{\text{иониз.}}$); 3) гидратация иона ($\Delta H_{\text{гидр.}}$ энергия выделяется). Общий энергетический эффект равен алгебраической

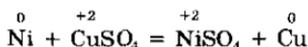
сумме энергетических эффектов стадий процесса и определяет возможность его осуществления.

Если затраты энергии на переход атома металла из кристалла в состояние гидратированного иона перекрываются энергетическим выигрышем, то металл растворяется в кислоте, при этом выделяется водород — так реагируют с разбавленными и бескислородными кислотами металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода. Самые химически активные металлы (они стоят в самом начале — слева — в ряду напряжений) взаимодействуют с водой (она является окислителем в этой ситуации).

Если затраты энергии по переводу металла из кристалла в состояние гидратированного иона слишком велики (низкая химическая активность металла), то энергетический выигрыш от восстановления ионов водорода в H_2 не покроет затрат энергии — следовательно, весь процесс растворения металла будет энергетически не выгоден. Поэтому металлы с низкой химической активностью растворяются в кислоте только в том случае, если она (кислота) является более сильным окислителем, чем металл. Энергетику процесса в этом случае определяет выигрыш энергии от перехода окислителя в восстановленную форму. Водород в таком случае не выделяется (электроны приобретает более сильный окислитель):



Наконец, металлы, являющиеся более сильными восстановителями (более химически активные) вытесняют менее химически активные (в ряду напряжений первые левее вторых) из их солей:



Следовательно, восстановительная способность металлов в реакциях с водными растворами кислот и солей зависит от свойств простого вещества, его атомов и ионов. Результат реакции определяется химической активностью (окислительно-восстановительными способностями) всех реагентов.

11.3. Коррозия металлов

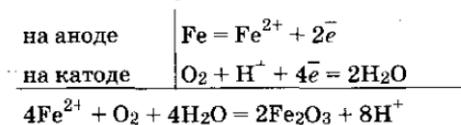
Окислительно-восстановительным процессом, имеющим огромное (негативное) практическое значение, является коррозия металлов (от лат. *corrosio* — разъедание). Так называют процесс

разрушения металлов в естественных условиях под воздействием окружающей среды.

Различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химической коррозией называют разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе, например, окисление металлов сухими газами. Как правило, это окисление металлов кислородом воздуха. Продукты окисления металла кислородом — оксиды — покрывают поверхность металла пленкой. Если пленка оксидов не содержит трещин и пор (как, например, пленка Al_2O_3 на поверхности алюминия), то она защищает металл от дальнейшего окисления (характерно для Al, Ti и Cr). Пленка оксидов других металлов (например, Fe) рыхлая и не препятствует дальнейшему окислению. Скорость окисления металлов, как правило, увеличивается при повышении температуры.

Электрохимической коррозией называют разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. Дело в том, что поверхность металла практически всегда неоднородна, в ней встречаются включения примесей — либо других металлов, либо, например, карбидов (в стали — карбида железа). Химическая активность металла и примесей различна. Если поверхность металла находится в контакте с электролитом (а на поверхности металлических изделий электролит есть практически всегда — например, влага из воздуха с растворенными в ней CO_2 , SO_2 и т.д.), то возникают условия для создания гальванических микроэлементов. Более химически активные участки возьмут на себя роль анодов, менее химически активные — катодов. Таким образом, анодные участки поверхности будут разрушаться — примеси малоактивных металлов за счет электрохимической коррозии приводят к разрушению более активного металла. Ионы более активного металла переходят в раствор, а электроны по электролиту переходят к менее активному металлу (катоде). При этом на катоде происходит восстановление ионов водорода или молекул растворенного в воде кислорода. Так, в стали идет процесс разрушения железа (оно ржавеет): более химически активное железо играет роль катода, а менее химически активный карбид железа — роль анода. В результате образуется ржавчина: $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

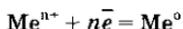


Основными методами защиты металлов от коррозии являются следующие:

1. Поверхностное покрытие металлов, изолирующее металл от внешней среды:
 - металлические покрытия (цинк, никель, хром — металлы, оксиды которых дают плотную пленку);
 - неметаллические (краски, лаки и эмальсиликатное стекло с добавками оксидов металлов, эмаль наносят на поверхность металла в виде порошка и обжигают при 500–1000°C).
2. Протекторная защита: соединение защищаемого металлического сооружения проводником с куском более активного металла; в процессе коррозии разрушается протектор (как более активный металл он является катодом в этом гальваническом элементе).
3. Применение коррозионно-стойких сплавов (т.н. «нержавеющие стали» — в состав сплавов вводят металлы, образующие устойчивые оксидные пленки).
4. Применение ингибиторов — веществ, замедляющих или предотвращающих коррозию; их вводят в состав электролита. Механизм действия ингибиторов различен: они либо создают защитную пленку на поверхности металла, либо уменьшают агрессивность среды.

11.4. Получение металлов

В свободном состоянии в природе встречаются только металлы с низкой химической активностью — золото, серебро, платиновые металлы и ртуть. Остальные металлы, в том числе такие практически важные, как железо, алюминий и другие, находятся в природе в виде соединений. Таким образом, получение свободных металлов сводится к процессу их восстановления:

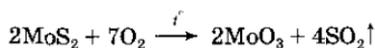


Восстановление металлов из природных минералов (руд) осуществляют химическим или электрохимическим путем.

В качестве восстановителей обычно используют углерод, оксид углерода (II), водород, метан, кремний и активные металлы. Наиболее чистые металлы получают при восстановлении их водородом.

В зависимости от метода получения металла различают *пирометаллургию*, *гидрометаллургию* и *электрометаллургию*.

1. Способы получения металлов при высоких температурах называют **пирометаллургическими** (от греч. «пυρ» — огонь). При получении металлов этими способами металлы сначала переводят в их оксиды из соответствующих руд (окислительный обжиг), например:



затем восстанавливают металл из оксида:



Если в качестве восстановителя используют активный металл, то процесс называют *металлотермией*. Наиболее широко в качестве восстановителей используют Al (*алюмотермия*):

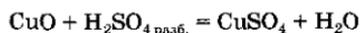


и магний (*магниотермия*):

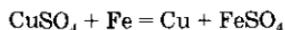


Металлотермию применяют для получения Mn, Cr, Ti, Mo, W и т.д.

2. **Гидрометаллургические способы** получения металлов включают стадию перевода металла, входящего в состав руды, в его растворимую соль. Затем из раствора металл извлекают химическим или электрохимическим путем. Этот способ используют, например, при получении меди из красной *медной руды* (куприта). Сначала медную руду обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Восстановление меди из раствора осуществляют либо электролизом, либо действуя на раствор порошком железа:



3. **Электрохимическое получение металлов** (электрометаллургия) включает электролиз расплавов оксидов или хлоридов металлов. Так получают самые активные металлы — щелочные, щелочноземельные и алюминий. Электролиз применяют также для очистки металлов, полученных другими методами (для

рафинирования металлов). При этом в качестве анода используют тот металл, который хотят очистить, а в качестве электролита — раствор соединения данного металла. Очищенный от примесей металл выделяется на катоде.

11.5. Сплавы

Сплавами называют системы, состоящие из двух или нескольких элементов, по крайней мере один из которых — металл. Для сплавов характерен металлический тип химической связи. Получают сплавы смешиванием металлов в расплавленном состоянии либо сплавлением смеси порошков компонентов.

Различают однофазные и многофазные сплавы, причем в зависимости от условий кристаллизации и последующей обработки фазами могут быть твердые растворы, интерметаллиды или чистые компоненты (см. Главу 15.5 в Части I).

Свойства сплавов определяются их структурой, и они могут сильно отличаться от свойств составляющих их компонентов. Варьируя состав и структуру сплавов, добиваются получения материалов с заданными свойствами — жаропрочных, износостойких, коррозионно-стойких, легких, сверхлегких, сверхпрочных и т.д.

Среди огромного разнообразия сплавов наиболее широко используются следующие.

Сплавы на основе железа

Чугун — сплав железа с углеродом ($> 2\%$), кремнием, марганцем, фосфором и серой. Более хрупкий и твердый, чем чистое железо.

Сталь — сплав железа с небольшими (до 2%) примесями углерода, содержит также примеси Si, Mn и вредные примеси: S и P, количество которых определяет качество стали (в высококачественных сталях содержание P и S менее $0,025\%$). *Легированные стали* — сплавы железа с углеродом (около $1,7\%$) и другими металлами — Co, Cr, Ni, W, Al, Mn и т.д.

Железные сплавы обладают высокой прочностью, пластичностью, хорошей свариваемостью и износостойкостью.

Сплавы на основе меди

Бронзы — сплавы, основным компонентом которых является медь (90%). Другие компоненты — олово, алюминий, свинец и др. Более прочны и устойчивы к коррозии, чем чистая медь и латунь. Используются для изготовления разменных монет и отливок

сложной формы, в качестве конструкционных материалов, деталей машин и т.д.

Латунь — медно-цинковые сплавы (медь от 50 до 96%, цинк от 50 до 4%). Обладают высокой пластичностью меди, но превосходят ее по прочности. Применяют для изготовления тонкостенных трубок, деталей машин и предметов домашнего обихода.

Мельхиор — сплав меди (около 80–70%) с никелем (около 20–30%) и с небольшим количеством Fe ($\approx 1\%$) и Mn ($\approx 1\%$). Устойчив к коррозии в атмосфере и в морской воде. Используется в судостроении, электронике, а также для изготовления посуды и ювелирных изделий.

Сплавы на основе алюминия

Дюралюминий — сложный сплав на основе алюминия (93%), содержит также Cu ($\approx 4\%$), Mn ($\approx 1\%$) — наиболее твердый и прочный из всех алюминиевых сплавов, однако не стоек по отношению к коррозии (уступает Al). Применяют в авиастроении, автомобилестроении и судостроении.

Купроалюмин — сплавы на основе алюминия (92–88%) и меди (8–12%). Применяют для изготовления разменных монет.

Силумины — сплавы на основе Al, содержащие 3–26% Si и незначительные количества Mg, Cu, Mn. Обладают литейными свойствами, поэтому используются для изготовления сложных и тонкостенных деталей. По сравнению с Al более химически стойки.

Сплавы на основе никеля

Обладают высокой механической прочностью, жаропрочностью и жаростойкостью, коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах.

Нихром — группа сплавов на основе никеля, содержащих Cr (15–20%), Al (до 3,5%) и Si (до 1,5%). Обладают высокой жаростойкостью (до 1250°C) и высоким электрическим сопротивлением. Применяются при изготовлении нагревательных элементов электрических печей.

12

Щелочные металлы. Оксиды, пероксиды, гидроксиды и соли щелочных металлов

12.1. Общая характеристика щелочных металлов

Li 3 Литий 6,941 $2s^1$	Na 11 Натрий 22,98977 $3s^1$	K 19 Калий 39,0983 $4s^1$	Rb 37 Рубидий 85,4678 $5s^1$
	Cs 55 Цезий 132,9054 $6s^1$	Fr 87 Франций 223,0197 $7s^1$	

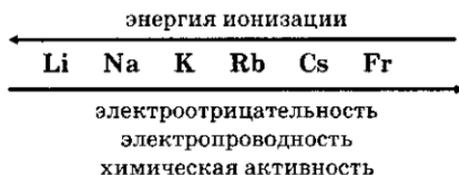
В главной подгруппе I группы периодической таблицы расположены s-элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций (т.н. щелочные металлы). Природные изотопы щелочных металлов немногочисленны: ${}^6\text{Li}$ (7,5%) и ${}^7\text{Li}$ (92,5%); ${}^{23}\text{Na}$ (100%); ${}^{39}\text{K}$ (93,08%), ${}^{40}\text{K}$ (0,01%) и ${}^{41}\text{K}$ (6,91%), ${}^{85}\text{Rb}$ (72,2%) и ${}^{87}\text{Rb}$ (27,8%), ${}^{133}\text{Cs}$ (100%) и ${}^{233}\text{Fr}$ (средняя продолжительность жизни атома 30 мин., остальные изотопы еще менее устойчивы).

Хотя соединения K и Na (сода, поташ, поваренная соль) использовались людьми с глубокой древности, в свободном виде щелочные металлы были получены сравнительно недавно: Na и K в 1807 г., Li в 1817 г., Cs в 1860 г., Rb в 1861 г., Fr был открыт в 1939 г. и получил свое название только в 1946 г.

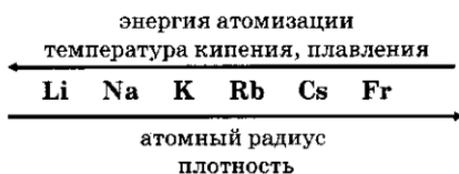
Все элементы подгруппы лития имеют по одному электрону на внешнем уровне электронной оболочки. Легко отдавая этот электрон (для всех членов подгруппы характерны низкие энергии ионизации атомов — самые низкие в периоде), атом превращается

в положительный ион с устойчивой конфигурацией инертного газа (завершенный октет). На один валентный электрон в атоме приходится четыре и более орбитали внешнего уровня электронной оболочки атома. Следовательно, все элементы подгруппы лития обладают высокой химической активностью (все они сильные восстановители), а простые вещества, образуемые элементами этой подгруппы, являются типичными металлами.

Как меняются свойства атомов элементов в подгруппе? С увеличением размеров атомов в ряду от Li к Fr энергия ионизации атомов уменьшается, соответственно уменьшается и электроотрицательность атомов (чем дальше от ядра электрон, тем с большей легкостью он удаляется от атома). Следовательно, степень окисления атомов щелочных металлов в соединениях +1, и в ряду от Li к Fr химическая активность металлов увеличивается.



Энергия атомизации в ряду от Li к Fr также уменьшается, следовательно, уменьшаются в той же последовательности температура кипения и плавления щелочных металлов. Плотность щелочных металлов с увеличением атомных радиусов растёт.



При взаимодействии с кислородом щелочные металлы дают оксиды и пероксиды.

Оксиды щелочных металлов R_2O обладают ярко выраженными основными свойствами.

Водородные соединения щелочных металлов отвечают формуле RH (степень окисления водорода -1). Гидриды щелочных металлов — это белые кристаллические вещества с ионным характером связи.

Основные константы атомов щелочных металлов, а также простых веществ, образованных ими, приведены в Таблице 26.

Таблица 26. Некоторые свойства щелочных металлов (свойства атомов и физические свойства простых веществ)

Свойства	литий Li	натрий Na	калий K	рубидий Rb	цезий Cs
Радиус атома, нм	0,157	0,192	0,231	0,248	0,262
Электроотрицательность по Полингу	1,0	0,9	0,80	0,80	0,86
Энергия ионизации, эВ	5,32	5,14	4,34	4,18	3,89
Энергия атомизации, кДж/моль	158,9	108,0	91,6	82,0	78,0
Температура плавления, °С	180	98	63	39	29
Температура кипения, °С	1350	900	776	686	666
Электропроводность (Hg = 1)	11,2	21	13,6	7,7	4,8
Твердость (алмаз = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Плотность, г/см ³	0,5	1,0	0,9	1,5	1,9

12.2. Нахождение в природе

Щелочные металлы являются очень сильными восстановителями, поэтому в природе встречаются только в виде соединений. *Натрий* и *калий* относятся к наиболее распространенным в природе элементам: их содержание в земной коре составляет 2,0 и 1,1% атомных процентов (2,36 и 2,28 вес. %). Натрий встречается в основном в виде минерала NaCl (*поваренная соль*). Важнейшим месторождением NaCl является Соликамское месторождение. Кроме того, NaCl входит в состав морской воды и соленых озер, следы NaCl содержатся в атмосфере. Некоторые месторождения каменной соли поражают своей мощностью. Например, непрерывный пласт в Илецке разведан более чем на 1,5 км и нижняя граница пласта не достигнута. Калий входит в состав минералов

сильвинита ($m\text{KCl} \cdot n\text{NaCl}$), карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и других, крупные его месторождения встречаются реже (Соликамск). Тело человека на 0,26 вес. % состоит из Na и на 0,18 вес. % — из K.

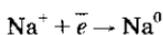
Остальные щелочные металлы встречаются реже. Скопления минералов, содержащих литий, редки. Rb и Cs встречаются в виде примесей к калию, а Fr (следы) находят в урановых рудах.

Натрий и калий относятся к жизненно важным элементам. Натрий сосредоточен в основном в крови и лимфе (в крови 0,6% NaCl), калий необходим для работы сердца, печени, селезенки. Интересно, что соотношения этих элементов в зародышах теплокровных приближается к содержанию в морской воде. Калий необходим для жизни растений (90% добываемого калия используется для производства химических удобрений).

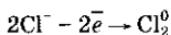
Рубидий накапливается у животных в мышцах, несущих большую нагрузку (сердце, грудина у животных). Соединения Li и Cs токсичны.

12.3. Получение щелочных металлов

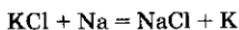
Щелочные металлы являются настолько сильными восстановителями, что их оксиды не могут быть восстановлены химическим путем. Поэтому для получения свободных щелочных металлов используют электролиз расплавов их солей (хлоридов). При электролизе расплава NaCl на катоде выделяется **натрий**:



а на аноде — хлор:



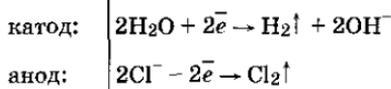
Калий получают вытеснением его из расплава KCl парами натрия (800°C); выделяющиеся пары калия конденсируют:



Другим методом получения калия является взаимодействие расплава KOH с жидким Na при 400°C. Реакцию проводят в реакционной колонне из никеля:



KOH (как и NaOH) получают электролизом растворов KCl и NaCl соответственно. На катоде выделяется водород, на аноде — хлор, в электролитической ванне с диафрагмой для разделения анодного и катодного пространства накапливается щелочь:



Общее уравнение электролиза:



Образующуюся смесь NaOH и MeCl упаривают, выпадает осадок MeCl.

Применение пористой диафрагмы позволяет избежать реакций между продуктами электролиза, например:



Литий получают электролизом расплава LiCl + KCl; **рубидий** и **цезий** получают вакуумно-термическим восстановлением солей.

12.4. Физические свойства

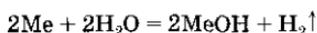
Все элементы подгруппы лития — металлы, структура кристаллов — объемно-центрированная кубическая, тип химической связи в кристалле — металлический. Энергии атомизации сравнительно низкие, т.е. прочность связи невелика. Поэтому все щелочные металлы обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, плавятся при низких температурах, легки и пластичны. Все они (за исключением желтоватого цезия) серебристо-белые. Li, Na и K всплывают в воде, и все режутся ножом (цезий легкий, как воск). Хранят их под слоем керосина или парафина (чтобы избежать окисления).

12.5. Химические свойства

Все щелочные металлы являются сильными восстановителями, причем восстановительная активность увеличивается в ряду Li — Na — K — Rb — Cs. В химических реакциях они легко отдают валентные электроны, степень окисления их атомов в соединениях с другими атомами всегда +1.

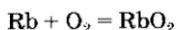
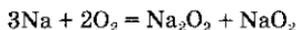
Сильные восстановители (первые в ряду напряжений металлов), щелочные металлы энергично взаимодействуют с водой и непосредственно соединяются почти со всеми неметаллами.

1. Взаимодействие с **водой** приводит к образованию щелочи и водорода:

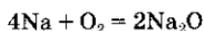


Li и Na реагируют с водой сравнительно спокойно. К горит на поверхности воды фиолетовым пламенем, у Rb и Cs реакция протекает со взрывом.

2. Взаимодействие с **кислородом**. Li, Na и K сравнительно легко окисляются кислородом воздуха, поэтому Na и K хранят под слоем керосина. Rb и Cs на воздухе самовоспламеняются. Na и K легко загораются на воздухе. Продуктами окисления являются оксиды (Me_2O), пероксиды (Me_2O_2) и супероксиды (MeO_2). При сгорании лития образуется только Li_2O , сгорание остальных металлов приводит к образованию смеси продуктов окисления:



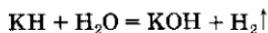
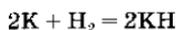
Оксиды Na и K получают слабым нагреванием (180°C) в недостатке кислорода:



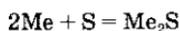
или нагреванием смеси пероксида металла с избытком металла (в отсутствие кислорода):



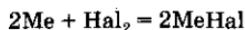
3. При нагревании в атмосфере **водорода** образуются *гидриды* — соединения с ионным типом связи, легко разлагающиеся водой (Me^+H^-):



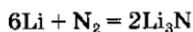
4. При растирании щелочного металла с порошком **серы** образуются сульфиды; реакция сопровождается взрывом:

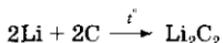


5. При взаимодействии с **галогенами** образуются соответствующие галогениды:



6. С **азотом** и **углеродом** непосредственно взаимодействует только литий:

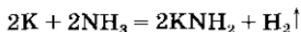




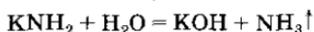
С другими металлами реакции идут при нагревании.

Образующиеся *нитриды* и *карбиды* легко разлагаются водой, так же, как и *гидриды* и *фосфиды* щелочных металлов, при этом образуются щелочи и водородные соединения неметаллов.

7. При взаимодействии с **аммиаком** (жидким или в парах аммиака) образуются *амиды* и водород:



Амиды — кристаллические вещества, разлагающиеся водой до щелочи и аммиака:



8. *Качественной реакцией на щелочные металлы является окрашивание пламени их катионами.* Ион Li^+ окрашивает пламя в карминово-красный цвет, ион Na^+ — в желтый, K^+ — в фиолетовый.

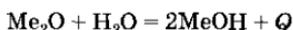
12.6. Применение

Наиболее широко из всех щелочных металлов используют натрий и калий. Na и K используют для получения Na_2O_2 и KO_2 (их применяют для регенерации O_2 в выдыхаемом воздухе в подводных лодках и дыхательных приборах изолирующего типа). Na используют для наполнения натриевых газоразрядных ламп, в качестве восстановителя при производстве Ti, Zn и Ta. Na, K и Li используют в качестве катализаторов полимеризации. Rb и Cs используют в качестве компонента материала катода в фотоэлементах и фотоэлектрических умножителях. Парамиды Cs заполняют газовые лазеры и цезиевые лампы.

12.7. Кислородсодержащие соединения щелочных металлов

Нормальные оксиды щелочных металлов Me_2O в обычных условиях являются кристаллическими веществами следующих цветов: Li_2O , Na_2O и K_2O — белые, Rb_2O — желтый и Cs_2O — оранжевый. Все они являются основными оксидами, проявляя соответствующие свойства, все (кроме Li_2O) весьма энергично реагируют с водой с образованием соответствующих гидроксидов.

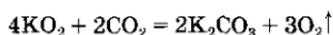
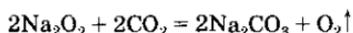
Реакция экзотермическая. Оксид лития реагирует с водой сравнительно медленно:



Все оксиды, кроме оксида Li, получают косвенным путем (см. выше).

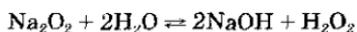
Области применения оксидов щелочных металлов весьма ограничены. Наиболее широко используют Li_2O — для поглощения CO_2 из воздуха (образуется Li_2CO_3) и в качестве добавки к стеклам, глазурям и эмалям для увеличения их термостойкости.

При сгорании щелочных металлов в избытке кислорода образуются следующие продукты: Li_2O , пероксид натрия Na_2O_2 и надпероксиды (суперпероксиды): KO_2 , RbO_2 и CsO_2 . В нормальных условиях это твердые кристаллические вещества (порошки) белого (Na_2O_2) и желтого (KO_2 , RbO_2 и CsO_2) цвета, сильнейшие окислители. Наиболее характерным их свойством является взаимодействие с CO_2 с выделением O_2 :



Поэтому Na_2O_2 и KO_2 используют для регенерации кислорода в выдыхаемом воздухе.

При взаимодействии Na_2O_2 с водой образуется пероксид водорода — на этой реакции основано использование Na_2O_2 для отбеливания бумаги и тканей:



Все оксиды, пероксиды и надпероксиды щелочных металлов обладают основными свойствами, при взаимодействии их с водой образуются соответствующие гидроксиды (щелочи):

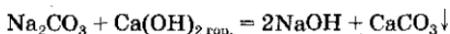


В нормальных условиях это бесцветные, очень гигроскопичные твердые вещества, разъедающие большинство соприкасающихся с ними материалов (отсюда название — едкий натр, едкое кали). Все они хорошо растворяются в воде, почти полностью диссоциируют на Me^+ и OH^- (являются самыми сильными основаниями). Как сами щелочи, так и их концентрированные растворы вызывают тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек.

Все щелочи проявляют высокую химическую активность, взаимодействуя с неметаллами (с галогенами, фосфором, серой, кремнием), кислотными оксидами, кислотами и солями (см. соответствующие разделы выше).

Из свойств щелочей особо отметим их способность к абсорбции CO_2 и влаги воздуха, на этом основано их использование как абсорбентов CO_2 и осушителей для газов и многих жидкостей (LiOH используют как поглотитель CO_2 в противогазах, подводных лодках, космических кораблях и т.д.).

Для получения щелочей используют обычно электролиз их концентрированных растворов (Гл. 12.2 и ч. I, гл. 17), а также кипячение карбонатов (Na_2CO_3 и K_2CO_3) с известью:



Гидроксиды щелочных металлов (особенно NaOH и KOH) являются одними из наиболее широко применяемых продуктов химической промышленности (мировое производство NaOH превышает 30 млн. т в год). NaOH используют для очистки нефти, масел, в производстве бумаги, мыла, искусственных волокон. NaOH используют также для получения соды. KOH используют как сырье в производстве K_2CO_3 , для получения мыла, в качестве электролита в щелочных аккумуляторах (как и LiOH), в качестве поглотителя CO_2 (как и LiOH) и осушителя (как и NaOH).

При взаимодействии щелочей с кислотами образуются соли щелочных металлов. Как правило, они хорошо растворимы в воде и бесцветны, соли слабых кислот в воде гидролизуются, давая щелочную реакцию раствора. Наиболее широко применяются поваренная соль (NaCl), сода и поташ (K_2CO_3) (только в производстве стекла в мире ежегодно используется более 10 млн. т Na_2CO_3).

13

Щелочноземельные металлы, бериллий, магний, их оксиды, гидроксиды и соли. Представление о магнийорганических соединениях

13.1. Общая характеристика металлов главной подгруппы II группы

Be 4 Бериллий 9,01218 $2s^2$	Mg 12 Магний 24,305 $3s^2$	Ca 20 Кальций 40,078 $4s^2$	Sr 38 Стронций 87,62 $5s^2$
	Ba 56 Барий 137,33 $6s^2$	Ra 88 Радий 226,0254 $7s^2$	

В главной подгруппе II группы периодической таблицы 6 элементов — это бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Ca, Sr, Ba и Ra называют щелочноземельными металлами (во времена алхимии и позднее многие оксиды металлов считали разновидностями земли — «землями»).

Элементарный бериллий был получен в 1828 г., магний — в 1808 г., тогда же были получены Ca, Sr и Ba. Радий был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г. и открыт в 1898 г. В природе встречается только один изотоп ${}^9\text{Be}$ (100%), три изотопа магния ${}^{24}\text{Mg}$ (78,6%), ${}^{25}\text{Mg}$ (10,1%) и ${}^{26}\text{Mg}$ (11,3%), шесть изотопов кальция с массовыми числами 40 (96,97%), 42, 43, 44 и 46, четыре изотопа стронция ${}^{84}\text{Sr}$, ${}^{86}\text{Sr}$, ${}^{82}\text{Sr}$ и ${}^{88}\text{Sr}$ (82,56%) и семь изотопов бария: ${}^{138}\text{Ba}$ (71,66%) и изотопы с массовыми числами 130, 132, 135, 138. Из всех изотопов радия основное значение имеет ${}^{226}\text{Ra}$.

Все члены подгруппы бериллия s-элементы, строение внешних электронных оболочек их атомов ns^2 . Заряд ядра атомов этих

элементов на единицу больше, чем у атомного ядра щелочного металла этого же периода, поэтому валентные электроны сильнее притягиваются к ядру. Кроме того, *s*-подуровень валентного уровня их электронной оболочки завершен. Это обуславливает более высокую энергию ионизации атомов и меньшую химическую активность бериллия и его аналогов по сравнению со щелочными металлами. Другой причиной меньшей активности бериллия и его аналогов является большая прочность их кристаллических решеток (большая энергия атомизации).

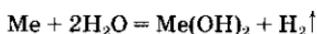
Все члены подгруппы — металлы, сильные восстановители, степень окисления в соединениях +2 (отдавая валентные электроны, приобретают электронную оболочку инертных газов). Однако как восстановители они слабее щелочных металлов. *С увеличением заряда ядра атомов в ряду Be — Ba химическая (восстановительная) способность элементов увеличивается, металлические свойства усиливаются.*

Свойства бериллия существенно отличаются от свойств остальных членов подгруппы. Это объясняется меньшим радиусом его атома и большим значением энергии ионизации. По химическим свойствам он во многом похож на Al (диагональное сходство в таблице элементов). Некоторые константы атомов элементов подгруппы бериллия приведены в Таблице 27.

Отсутствие строгой закономерности в изменении некоторых свойств элементов подгруппы объясняется различием кристаллической структуры этих металлов. У Be и Mg гексагональная плотная упаковка кристалла, у Ca и Sr — гранецентрированная кубическая упаковка, а у Ba — объемно-центрированная кубическая упаковка.

Увеличение химической активности в ряду от Be к Ba ярко проявляется в их способности к окислению кислородом воздуха (с образованием оксидов MeO). Если Be и Mg на воздухе покрываются пленкой оксидов, защищающей их от дальнейшего окисления (в виде порошка или тонкой ленты Mg горит при поджигании на воздухе ослепительным пламенем), то Ca, Sr и Ba на воздухе окисляются (до CaO, SrO, BaO и BaO₂), поэтому их хранят под слоем керосина.

Химическая активность оксидов увеличивается в ряду от BeO к BaO. Взаимодействие с водой теоретически возможно для всех элементов:



и всех оксидов:

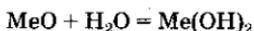
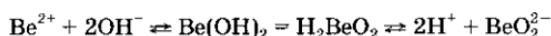


Таблица 27. Некоторые свойства металлов подгруппы бериллия

Свойства	бериллий Be	магний Mg	кальций Ca	стронций Sr	барий Ba	радий Ra
Радиус атома, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Энергия ионизации, эВ	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,27
Электроотри- цательность по Полингу	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,97
Энергия атомизации, кДж/моль	326,0	147,7	176,4	163,4	195,6	—
Температура плавления, °С	1287	650	842	768	727	963
Температура кипения, °С	2471	1105	1495	1390	1637	1507
Плотность, г/см ³	1,82	1,74	1,54	2,63	3,78	5,5
Электропро- водность (Hg = 1)	5,6	21,8	21,9	4,2	1,9	—

однако пленка BeO не позволяет металлу реагировать с H₂O даже при температуре красного каления, Mg устойчив в холодной воде, но реагирует с водой при кипячении, а Ca, Sr и Ba разлагают воду уже при комнатной температуре.

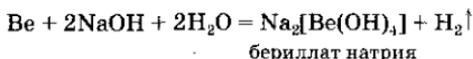
Оксиды MeO и гидроксиды Me(OH)₂ всех элементов подгруппы, кроме Be, имеют основной характер. Гидроксид Be амфотерен, хотя его основные свойства выражены сильнее, чем кислотные:



Все металлы подгруппы реагируют с H₂ (при нагревании) с образованием гидридов MeH₂; гидриды бериллия и магния полимерны: (BeH₂)_n, (MgH₂)_n. Все гидриды при нагревании разлагаются на элементы.

Все металлы подгруппы взаимодействуют с галогенами, азотом, серой, углеродом; необходимая для взаимодействия температура уменьшается с ростом химической активности в ряду Be — Ba.

Бериллий взаимодействует со щелочами:



Щелочноземельные металлы растворяются в жидком аммиаке. При испарении из полученных растворов аммиака при низкой температуре выделяются кристаллические комплексы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^0$, обладающие металлическим блеском (похожи на бронзу) и электронной проводимостью.

13.2. Нахождение в природе

Содержание элементов подгруппы в земной коре составляет: Be — $6 \cdot 10^{-4}\%$, Mg — $2,1\%$, Ca — $3,22\%$, Sr — $3,4 \cdot 10^{-2}\%$, Ba — $6,1 \cdot 10^{-2}\%$ и Ra — $1 \cdot 10^{-10}\%$ (по массе), т.е. Ca и Mg относятся к хорошо распространенным элементам. Это и жизненно важные элементы: в организме человека $1,38\%$ Ca (ион Ca^{2+} в крови играет важнейшую роль в регулировке работы сердца, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входит в состав костей) и $0,04\%$ Mg. В составе хлорофилла (зеленый пигмент растений, осуществляющий фотосинтез¹) $2,7\%$ Mg (по весу).

В свободном состоянии элементы подгруппы практически не встречаются, однако они входят в состав следующих минералов:

Be — $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (*берилл* и его разновидности *аквамарин* и *изумруд* (с примесями Cr^{3+}), *фенакит* $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$);

Mg — *асбест* $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *оливин* $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, *шпинель* $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, *тальк* $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *магнезит*, *доломит* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$;

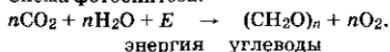
Ca — *известняк*, *мрамор*, *мел*, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ кальциевый полевой шпат, *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

Sr — *целестин* SrSO_4 *стронцианит* SrCO_3 ,

Ba — *барит* (тяжелый шпат) BaSO_4 и *витерит* BaCO_3 .

Радий в ничтожных количествах сопутствует урану, при распаде которого образует. Растворимые соли Ca и Mg входят в состав природных вод.

1 Схема фотосинтеза:



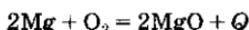
13.3. Физические свойства

Все металлы серебристо-белого цвета, сохраняют блеск Be и Mg (остальные окисляются на воздухе с образованием пленки оксидов и нитридов). Be довольно тверд и хрупок, остальные значительно пластичнее. Основные константы приведены в Таблице 27.

Рассмотрим химические свойства и способы получения Mg и Ca — важнейших элементов подгруппы.

13.4. Магний и его соединения. Магнийорганические соединения

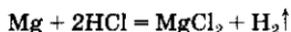
Химическая активность магния довольно высока. В сухом воздухе Mg покрывается защитной пленкой оксида, предотвращающей дальнейшее окисление, однако при температуре 600–650°C воспламеняется (поджигают порошок или ленту Mg), причем при горении развивается настолько высокая температура, что оно продолжается в парах воды и в атмосфере CO₂:



Горение на воздухе сопровождается образованием нитрида:



Магний взаимодействует при нагревании с H₂, галогенами (с F₂ и влажным Cl₂ — на холоде), с S и C (см. соответствующие разделы выше). В разбавленных кислотах магний растворяется, но пассивируется концентрированной H₂SO₄.



Восстановительная активность магния и его доступность обуславливает его применение для получения простых веществ:

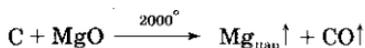
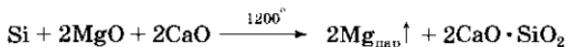


MgO — белый тугоплавкий порошок, медленно растворяющийся в H₂O. Mg(OH)₂ в воде не растворяется.

MgO и Mg(OH)₂ проявляют основные свойства. Большинство солей Mg растворимы в воде (нерастворимы фосфаты, карбонаты

и силикаты) и бесцветны в растворах. Ион Mg^{2+} придает растворам горький вкус.

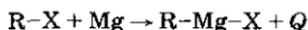
Получают Mg электролизом расплава $MgCl_2$ (стальной катод, графитовый анод) или по реакциям:



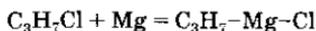
13.4.1. Понятие о магнийорганических соединениях

Магнийорганическими называют соединения, содержащие связь Mg—C. Они имеют общие формулы $RMgX$ и R_2Mg , где R — органический радикал (алкильный или арильный), X — преимущественно Cl, Br и I. Наиболее важны реактивы Гриньяра ($RMgX$) — очень реакционноспособные твердые вещества, широко используемые в органическом синтезе.

Реактивы Гриньяра получают при взаимодействии магния (стружка) с галогеналканами в диэтиловом эфире:



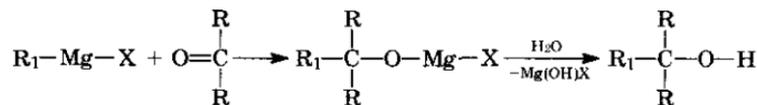
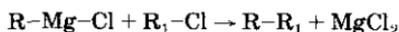
например:



В воде они гидролизуются, поэтому их получают и хранят в эфире, реже — в других органических растворителях:



С их помощью, например, можно получить алканы и первичные, вторичные или третичные спирты сложной структуры:



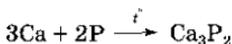
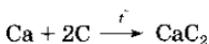
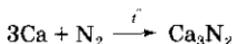
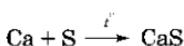
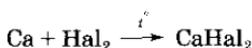
13.5. Кальций и его соединения. Жесткость воды

В обычных условиях кальций — легкий серебристо-белый металл, сильный восстановитель. Получают кальций электролизом расплавов $CaCl_2$, смесей $CaCl_2$ с CaF_2 или $CaCl_2$ с KCl , а также алюминотермическим восстановлением CaO в вакууме. На возду-

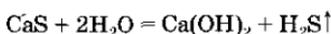
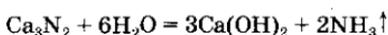
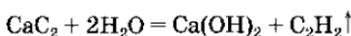
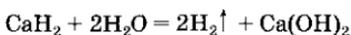
хе он легко окисляется с образованием оксида CaO ; при горении выделяется большое количество тепла:



При нагревании взаимодействует практически со всеми металлами — с водородом, галогенами, азотом, фосфором, серой, углеродом, например:



Получающиеся *нитриды, карбиды, фосфиды, гидриды* необратимо гидролизуются (сульфиды частично):

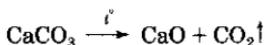


С некоторыми металлами (Al , Ag , Au , Cu , Li , Mg , Pb и Sn) Ca образует *интерметаллиды*. Ca восстанавливает многие металлы из их сульфидов, оксидов и галогенидов — на этом основано применение Ca для получения U , Th , Cr , V , Cs , Pb , Ti , Be и почти всех редкоземельных элементов:



При взаимодействии с водой вытесняет из нее водород с образованием гидроксида кальция (т.к. в ряду напряжений стоит левее водорода), с большинством кислот (кроме концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 , см. в соответствующих разделах) реагирует весьма бурно с образованием водорода и соответствующей соли.

Оксид кальция — белое тугоплавкое вещество (т.н. *негашеная известь*), бурно реагирует с водой с выделением большого количества тепла (вода вскипает) с образованием гидроксида кальция (*гашеная известь* или «пушонка»). В промышленности CaO получают обжигом известняка или мела:

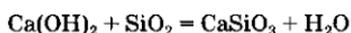
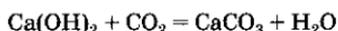


Это типичный основной оксид.

Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — твердое белое вещество, хорошо растворимое в кислотах и плохо растворимое в воде. Водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называют *известковой водой*, суспензию — *известковым молоком*. Сильное основание, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощает CO_2 из воздуха. При пропускании CO_2 через известковую воду она сначала мутнеет (образуется CaCO_3), затем вновь становится прозрачной: осадок CaCO_3 переходит в растворимый гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — это качественная реакция на углекислый газ (см. ч. II, Глава 7.5).

Этот процесс постоянно происходит в природе. Природные воды, содержащие CO_2 , размывают известняк с образованием $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Содержащийся в воде гидрокарбонат частично распадается при испарении на CaCO_3 , CO_2 и воду, а частично, включаясь в жизненный цикл обитателей природных вод (рачков, улиток, рыб и т.д.), накапливается в их скелетах, панцирях, раковинах и т.д. После отмирания организмов твердые их части накапливаются на дне морей, и образуется скопление кальцита.

Смесь гашеной извести, воды и песка (*известковый раствор*) широко применяют в строительстве. На воздухе известковый раствор затвердевает из-за одновременного протекания процессов:

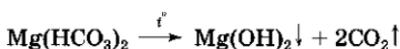
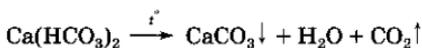


13.5.1. Жесткость воды

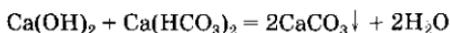
Природная вода содержит ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} (в растворах сульфатов, гидрокарбонатов и хлоридов). Если содержание этих ионов велико, воду называют *жесткой*: в ней плохо мылится мыло (образуются нерастворимые соли кальция и магния с жирнокислотными остатками), при кипячении такой воды образуется накипь.

Различают карбонатную и некарбонатную жесткость.

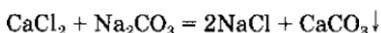
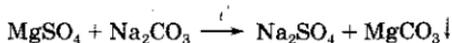
1. *Карбонатная жесткость* обусловлена наличием гидрокарбонатов. Она устраняется либо кипячением воды (нерастворимые карбонаты выпадают в осадок, удаляя ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}):



либо добавлением гашеной извести:



2. *Некарбонатная жесткость* устраняется добавлением соды:



Для устранения жесткости используют также ионообменные смолы.

13.6. Применение Ca и Mg и их соединений

Кальций и магний используют в качестве восстановителей при производстве металлов металлургическим способом. Магниево-алюминиевые сплавы (с Al, Mn, Zn и т.д.) широко используют в авиационной и автомобильной промышленности — это самые легкие конструкционные материалы. Mg используют в органическом синтезе (реакция Гриньяра).

MgO используют в качестве огнеупорного материала, устойчивого к действию щелочей.

В огромных масштабах соединения Mg и Ca используют в строительстве в качестве вяжущих веществ (цемент, известковый раствор) и строительных материалов (асбест, мрамор, известняк). Широко используют *алебастр* $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, который получают обезвоживанием при нагревании природного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При смешивании порошка алебаstra с водой смесь застывает, сохраняя форму:



На основе алебаstra готовят штукатурку.

14

Алюминий, оксид, гидроксид и соли алюминия. Комплексные соединения алюминия

14.1. Общее рассмотрение

Главная подгруппа III группы периодической системы состоит из одного неметалла — бора и четырех металлов (алюминий, галлий, индий и таллий), важнейшим из которых является алюминий.

В природе существует единственный изотоп алюминия ^{27}Al . В свободном состоянии Al был впервые выделен Х.К.Эрстедом в 1825 г.

Al является *p*-элементом, на внешнем уровне его электронной оболочки три электрона: $3s^2 3p^1$. В некоторых соединениях Al проявляет степень окисления +1, реже +2, однако наиболее характерна для него степень окисления +3, которой соответствует строение электронной оболочки $3s 3p_x 3p_y$:



Наличие на внешнем энергетическом уровне вакантных *p*- и *d*-орбиталей представляет значительные возможности для донорно-акцепторного взаимодействия. Поэтому для Al^{3+} характерно образование комплексов с H_2O , OH^- и F^- . В образующихся комплексах координационное число алюминия 4 и 6.

Основные константы атома Al таковы: атомный радиус 0,147 нм, потенциал ионизации 6 эВ, энергия атомизации 318,4 кДж/моль.

14.2. Природные соединения алюминия

По распространенности в природе алюминий занимает четвертое место (после O, H и Si) — в земной коре 5,5 атомн. % Al (или 8,8 вес. %, т.е. по массовой доле в земной коре Al на третьем месте после O и Si). Это самый распространенный металл на Земле.

Al	13
Алюминий	
26,98154(1)	
$2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	

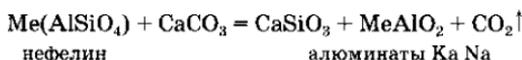
Основная часть Al сосредоточена в алюмосиликатах (см. Главу 8.3) и продукте их разрушения — глине, состоящей в основном из каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (бурый цвет глине придают соединения железа). Техническое название Al_2O_3 — *глинозем*. Для добычи Al используют *нефелин* $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, *боксит* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *криолит* $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Чистый минерал Al_2O_3 — *корунд*, корунд с примесью Cr — *рубин*, с примесью Fe и Ti — *сапфир*. В настоящее время их получают искусственно.

14.3. Получение

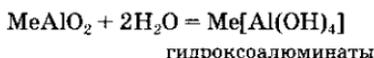
Алюминий получают электролизом 6–8% раствора Al_2O_3 в расплаве криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ с добавкой CaF_2 при температуре около 1000°C (метод предложен в 1886 г. Ч.Холлом, США). Электролиз расплава чистого Al_2O_3 невозможен из-за отсутствия настолько стойких материалов для электролитической ванны и электродов ($t_{\text{пл.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2072^\circ\text{C}$).

На первом этапе переработки руд (бокситов, каолина, нефелина) Al_2O_3 очищают от примесей SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO и др., затем его тщательно обезвоживают.

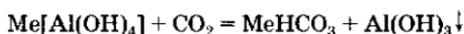
Например, при получении Al_2O_3 из нефелина его сначала спекают с известняком ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$):



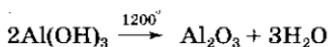
затем растворяют алюминаты в воде (CaSiO_3 не растворяется в воде):



пропускают через раствор CO_2 :



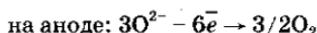
и прокаливают $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Образующийся на катоде (катодом служит выложенный изнутри графитовыми плитами корпус электролитической ванны) жидкий алюминий стекает на дно электролизера:

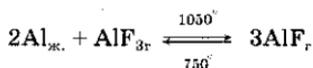


На угольном аноде выделяется кислород:



Выделяющийся на аноде кислород окисляет материал анода, при этом анод горит. По мере сгорания анод опускают в расплав: при получении 1 т алюминия расходуется $\approx 0,7$ т анодного материала и 13–17 киловатт-часов электроэнергии.

Для получения особо чистого Al (менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ примесей) его нагревают в парах AlF_3 ; образующийся AlF при охлаждении разлагается с выделением уже высокочистого алюминия — фактически происходит перегонка Al, но не в виде пара, а в форме промежуточного соединения (т.н. *транспортная реакция*):



14.4. Физические свойства

Алюминий представляет собой серебристо-белый металл ($t_{\text{пл.}} = 660^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} \approx 2500^\circ\text{C}$), очень легкий ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), но прочный и твердый. Al характеризуется высокой тягучестью и ковкостью, а также высокой тепло- и электропроводностью (поэтому из него делают электрические провода и теплообменники). Поверхность Al обладает высокой отражательной способностью.

14.5. Химические свойства

На воздухе поверхность алюминия покрыта тонкой ($\approx 10^{-5}$ мм) и очень прочной пленкой оксида Al_2O_3 , поэтому в обычных условиях алюминий устойчив к действию O_2 и H_2O .

Однако химическая активность собственно алюминия очень высока: в ряду напряжений он стоит за щелочноземельными металлами. Сильный восстановитель. Обладает амфотерными свойствами.

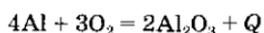
1. После удаления защитной оксидной пленки Al энергично взаимодействует с водой:



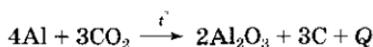
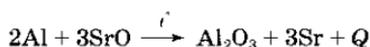
2. С водородом Al не взаимодействует, однако с большинством неметаллов реагирует, проявляя свойства восстановителя. С галогенами (с Cl_2 и Br_2 — при комнатной температуре, с F_2 и I_2 — при нагревании) Al образует галогениды AlHal_3 .

При высоких температурах (700–2000°C) алюминий реагирует с серой, углеродом и азотом с образованием соответственно сульфида Al_2S_3 , карбида Al_4C_3 и нитрида AlN .

В виде порошка или стружек Al ярко горит на воздухе:



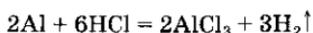
3. Al восстанавливает из оксидов те металлы и неметаллы, теплота образования оксидов которых меньше теплоты образования Al_2O_3 (Mn , Cr , V , W , Sr , Ba и др., а также Si и C):



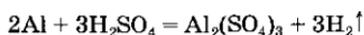
Образование Al_2O_3 сопровождается выделением большого количества тепла. Метод выделения металлов из их оксидов с использованием порошкообразного Al был предложен в 1859 г. Н.Н.Бекетовым и получил название алюмотермии (или *алюминотермии*).

При поджигании *термита* (смеси порошков Al с железной окалиной Fe_3O_4) температура достигает 3500°C. Этот метод используют для сварки металлических деталей образующимся расплавом железа.

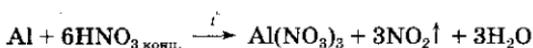
4. Большинство *кислот* растворяет Al . Соляная кислота легко растворяет Al :



разбавленная серная — с трудом:



Очень разбавленная HNO_3 не взаимодействует с Al , разбавленная HNO_3 растворяет Al с образованием NO , а концентрированная (при нагревании) — с выделением NO_2 :

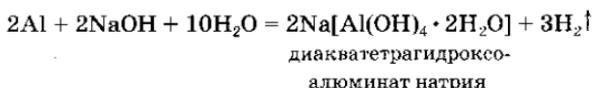


Концентрированная H_2SO_4 при нагревании восстанавливается алюминием до SO_2 :



Холодные концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют Al — оксидная пленка упрочняется.

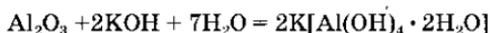
5. Растворы щелочей взаимодействуют с алюминием: сначала растворяется пленка Al_2O_3 , затем Al реагирует с водой, а образовавшийся $\text{Al}(\text{OH})_3$ взаимодействует со щелочью:



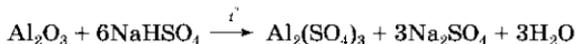
14.6. Оксид, гидроксид и соли алюминия. Комплексные соединения

Оксид алюминия Al_2O_3 — белое, очень тугоплавкое и твердое соединение ($t_{\text{пл.}} = 2072^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} \approx 3500^\circ\text{C}$). Химическая стойкость, огнеупорность и твердость объясняются высокой прочностью связи $\text{Al}-\text{O}$, в образование которой вносит вклад донорно-акцепторное взаимодействие между атомом алюминия (акцептор) и атомом кислорода (донор электронной пары).

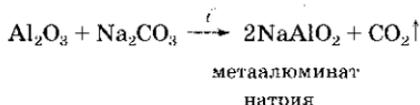
В воде Al_2O_3 практически не растворяется, однако, будучи амфотерным оксидом, растворяется в кислотах и щелочах:



Амфотерность свойств Al_2O_3 проявляется и в том, что он взаимодействует (при сплавлении) как с кислыми солями (ведет себя как основной оксид):

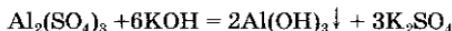


так и с карбонатами щелочных металлов (так выделяют Al_2O_3 из боксита):



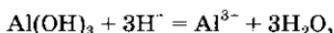
Al_2O_3 получают, сжигая порошок Al или термическим разложением гидроксида Al .

Поскольку Al_2O_3 не растворяется в воде, соответствующий гидроксид алюминия получают косвенным путем — действием щелочи на растворы солей Al :

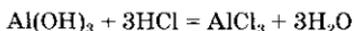


Образующийся $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой объёмистый студенистый осадок белого цвета, нерастворимый в воде. Формула $\text{Al}(\text{OH})_3$ условна, т.к. осадок содержит большое количество связанной воды: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Гидроксид алюминия — это типичное амфотерное соединение. В растворах кислот и щелочей он растворяется, проявляя свойства основания:



например:



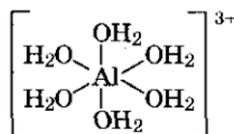
или кислоты:



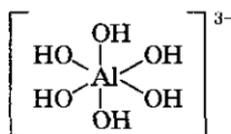
например:



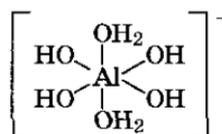
В водных растворах солей алюминия ион Al^{3+} существует в виде комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в котором координационное число алюминия равно шести. В водных растворах щелочей алюминий даёт гидроксокомплексы. Координационное число Al^{3+} в этих комплексах также равно 6, в качестве лигандов выступают ионы OH^- и молекулы H_2O ; наиболее устойчив комплекс состава $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$



гексаакваалюминий (III)



гексагидроксо-
алюминат (III)



тетрагидроксо-
диакваалюминат (III)

Шесть электронных пар 6 лигандов в таких комплексах располагаются на месте свободных sp^3d^2 -гибридных орбиталей иона Al^{3+} . Таким образом, в зависимости от кислотности среды Al^{3+} существует либо в виде гидратированного катиона, либо входит в состав аниона.

Для упрощения записи вместо формы $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ используют форму $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ или NaAlO_2 (продукт полного обезвоживания аквасоли). Соли общей формулы MeAlO_2 называют **алюминатами**.

Известны также комплексы алюминия с координационным числом 4, например, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — *тетрагидридоалюминат лития*.

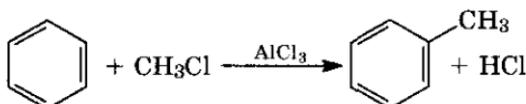
При взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ с кислотами образуются *соли алюминия*. Почти все они растворимы в воде (кроме фосфорнокислого алюминия), но довольно сильно гидролизуются (растворы имеют кислую реакцию):



Выделяются они в виде кристаллогидратов, например, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющих строение $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, причем безводные галогениды Al нельзя получить прокаливанием кристаллогидратов: они полностью гидролизуются (остается Al_2O_3).

Из соединений алюминия особенно важны следующие.

1. AlCl_3 — безводный хлорид алюминия (получают сухим путем из Al_2O_3 и HCl) и другие галогениды широко используют в качестве катализатора при переработке нефти и в органическом синтезе, например:



2. *Комплексные соли алюминия* общей формулы $\text{M}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$, где M — одновалентный катион (K^+ , Na^+ , NH_4^+ и др.) — т.н. «квасцы» обладают сильными вяжущими свойствами. Они используются при дублении кожи и в качестве кровоостанавливающего средства. В растворах они полностью диссоциированы на ионы M^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} , в твердом состоянии выделяются в виде кристаллогидратов $\text{M}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. **Алюмосиликаты**, которые можно рассматривать как кремнезем и силикаты, в которых часть оксосиликатных тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$ заменена на оксоалюминатные тетраэдры $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Катионы K, Na или Ca располагаются в кристаллах в пустотах между цепями, слоями или в пустотах трехмерного каркаса, образованных тетраэдрическими структурными единицами SiO_4 и AlO_4 . Способы применения алюмосиликатов описаны в Главе 8.3.

14.7. Применение алюминия

В производстве металлов алюминий занимает второе место после железа. Широкое применение алюминия и его сплавов в технике объясняется тем, что, с одной стороны, запасы его в при-

роде огромны, а с другой стороны, тем, что алюминий обладает многими полезными с точки зрения практики свойствами.

Алюминий — прочный и очень легкий материал: он почти в три раза легче железа. Он очень ковкий и тягучий — из него можно сделать изделие очень сложной формы, вытянуть из него проволоку или сделать тонкую пленку (фольгу). Защитная пленка Al_2O_3 делает его устойчивым к коррозии. Эти качества позволяют применять алюминий в самолето-, автомобиле- и судостроении, делать из него (и его сплавов, тоже легких и прочных) корпуса автобусов, троллейбусов и вагонов, мебель и посуду (он нетоксичен). Высокая теплопроводность позволяет делать провода из Al, более легкие, чем из меди. Высокая теплопроводность обуславливает его использование при изготовлении теплообменников. Al используют в качестве восстановителя при производстве металлов из их оксидов (Cr, Mn, V, Ti и других).

15

Медь, серебро. Оксиды меди (I) и (II), оксид серебра (I). Гидролиз солей меди (II). Соли серебра и меди. Комплексные соединения серебра и меди

15.1. Общая характеристика *d*-элементов

d-элементы относятся к элементам побочных подгрупп периодической системы, образуя 3 ряда по 10 элементов в 4-м, 5-м и 6-м периодах соответственно. Характерной особенностью строения электронных оболочек их атомов является следующее.

При заполненном внешнем *ns* уровне с увеличением атомного номера каждый следующий электрон размещается не на внешнем *np*, а на предвнешнем $(n - 1)d$ -подуровне до тех пор, пока $(n - 1)d$ -подуровень не будет заполнен (на пяти орбиталях *d*-уровня могут разместиться 10 электронов). Исключениями являются Cu, Cr, Ag и Au. У этих элементов на внешнем *ns*-уровне по одному электрону при недостроенном $(n - 1)d$ -подуровне, однако именно такое строение электронных оболочек этих атомов отвечает наиболее энергетически выгодному. Дело в том, что при таком способе размещения электронов $(n - 1)d$ -подуровень заполнен наполовину (на каждой орбитали по 1 электрону), а полузаполненные или заполненные *d*-подуровни обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. Такое явление называют «проскоком» или «провалом» электрона.

Например, в 3-м периоде внешний и предвнешний подуровни электронных оболочек атомов заполняются следующим образом:

	3 <i>d</i>	4 <i>s</i>	
Sc	↑ □ □ □ □ □	↑↓	$3d^1 4s^2$
Ti	↑ ↑ □ □ □ □	↑↓	$3d^2 4s^2$
V	↑ ↑ ↑ □ □ □	↑↓	$3d^3 4s^2$
Cr	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ □	↑	$3d^5 4s^1$
Mn	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	$3d^5 4s^2$
Fe	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	$3d^6 4s^2$
Co	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	$3d^7 4s^2$
Ni	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓	$3d^8 4s^2$

Cu	$3d\ 4s$
Zn	$3d^{10}4s^2$

Следовательно, d -элементы занимают промежуточное положение между s - и p -элементами (например, до Sc в ряде элементов располагается Ca, s -элемент; после Zn стоит Ga, строение внешнего уровня оболочки атома которого $4s^24p^1$). Поэтому d -элементы называют *переходными*. К переходным относят также f -элементы, у которых достраивается $(n - 2)f$ -уровень электронной оболочки.

Строение электронных оболочек атомов d -элементов приблизительно одинаково: на внешнем ns -уровне 1 или 2 электрона, изменения проходят на предвнешнем уровне, поэтому свойства d -элементов меняются менее резко, чем в рядах s - и p -элементов.

Для атомов всех d -элементов характерны низкие энергии ионизации, у всех имеются свободные валентные орбитали (валентными у d -элементов являются электроны внешнего ns - и предвнешнего d -подуровней). Следовательно, все d -элементы являются металлами с присущими металлам свойствами: металлическим блеском, прочностью, ковкостью, тягучестью, электропроводностью и т.д. Рядом расположенные d -элементы имеют близкие значения размеров атомов, они образуют смешанные кристаллы (сплавы).

Все d -элементы обладают рядом *особенностей*:

1. Наличие частично заполненных d -орбиталей позволяет атомам этих элементов проявлять в соединениях разные (переменные) степени окисления, т.к. в образовании связей могут участвовать электроны как ns -, так и $(n - 1)d$ -подуровней.
2. d -элементы проявляют тенденцию к образованию комплексных соединений (являются акцепторами электронных пар).
3. Для всех d -элементов характерно образование окрашенных соединений.

Энергия металлических связей в кристаллах d -элементов выше, чем в кристаллах s -элементов, выше и значения электропроводности. Интересно, что самые высокие значения электропроводности у элементов со строением валентных уровней $(n - 1)d^{10}ns^1$.

Металлические свойства в рядах переходных металлов внутри периода постепенно ослабевают (электроотрицательность увеличивается) с увеличением порядкового номера элемента.

Для d -элементов с заполненными $(n - 1)d$ - и ns -подуровнями свойства переходных металлов не характерны (например, Zn).

Таблица 28. Физические свойства некоторых *d*-металлов

Свойства	ртуть Hg	хром Cr	марганец Mn	железо Fe	медь Cu	цинк Zn	серебро Ag
Радиус атома, нм	0,113	0,125	0,124	0,124	0,128	0,133	0,144
Энергия атомизации, кДж/моль	61,2	397,1	278,8	417,5	339,0	130,5	286,0
Потенциал ионизации, эВ	10,43	6,77	7,44	7,87	7,73	9,39	7,58
Электроотри- цательность по Полингу	1,9	1,6	1,5	1,8	1,9	1,7	1,9
Температура плавления, °С	-39	1857	1244	1535	1083	420	907
Температура кипения, °С	357	2672	1962	2750	2567	907	2212
Плотность, г/см ³	13,6	7,1	7,4	7,9	9,0	7,1	10,5
Электропро- водность (Hg = 1)	1	5,1	21,8	9,8	56,6	16,0	59,0

Некоторые константы *d*-элементов представлены в Таблице 28 (свойства этих элементов описываются ниже).

Рассмотрим свойства наиболее важных *d*-элементов.

15.2. Медь

15.2.2. Общее рассмотрение. Распространенность в природе

Медь располагается в побочной подгруппе I группы периодической таблицы. На внешнем уровне электронной оболочки атома меди один электрон, на предвнешнем *d*-подуровне десять: $3d^{10}4s^1$. В соединениях с другими атомами медь проявляет степень окисления +1, +2 и очень

Cu	29
Медь	
63,546(3)	
$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	

редко +3 (электронная конфигурация внешних подуровней $3d^9 4s^2$). Обладает всеми типичными свойствами переходных металлов — переменным состоянием степени окисления, склонностью к комплексообразованию, способностью образовывать окрашенные соединения.

Медь известна человеку с давних времен: выработка ее в Древнем Египте достигала значительных размеров еще за 3000 лет до н.э.

По распространенности в природе медь занимает 23-е место среди элементов (0,005 вес. % в земной коре), однако играет важную роль для всего живого на Земле: она является катализатором внутриклеточных окислительных процессов. Потребность организма человека в меди составляет около 5 мг/сутки; недостаток меди приводит к уменьшению образования гемоглобина (следовательно, к анемии). Избыток меди приводит к отравлениям.

Главным образом медь встречается в виде сернистых соединений, важнейшие из них — минералы *халькопирит (медный колчедан)* $CuFeS_2$, *халькозин (медный блеск)* Cu_2S и *ковеллин* CuS . Известны также *малахит* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ и *азурит* $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Самородная медь встречается реже.

Природная медь слагается из изотопов ^{63}Cu (69,1%) и ^{65}Cu (30,9%).

15.2.2. Физические свойства

Свободная медь — мягкий металл желтовато-красного цвета, довольно мягкая (в 3,3 раза менее твердая, чем алмаз) и ковкая, тягучая (медная проволока может быть диаметром 0,0001 мм). По электропроводности медь уступает только серебру. Основные физические константы меди приведены в Таблице 28.

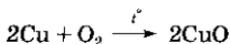
15.2.3. Химические свойства

Химическая активность меди невелика.

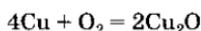
1. В сухом воздухе медь не окисляется, однако во влажном воздухе она покрывается налетом основного карбоната меди серовато-зеленого цвета:



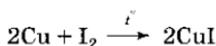
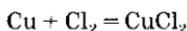
2. Взаимодействие с *кислородом* приводит к образованию оксида меди (II) (при прокаливании на воздухе):



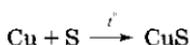
или *оксида меди (I)* (его можно получить при температуре выше 1100°C):



3. При взаимодействии меди с *галогенами* (реакция ускоряется при нагревании и на свету) образуются *галогениды* — CuHal_2 (для F_2 , Cl_2 и Br_2) и CuI (для I_2):

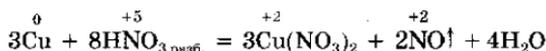
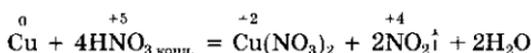
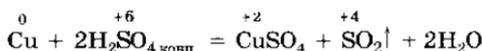


4. В парах серы медь горит:



5. С *водородом* медь не реагирует, но водород растворяется в меди. Образуются нестехиометрические соединения, скорее твердые растворы (т.н. «*водородная болезнь*» меди).

В ряду напряжений металлов медь стоит правее водорода, поэтому она растворяется только в кислотах — окислителях (с HCl и разбавленной H_2SO_4 не реагирует):



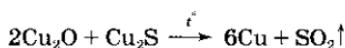
15.2.4. Получение

В настоящее время для получения меди из руд используются несколько методов, важнейшие из которых — пирометаллургический и гидрометаллургический.

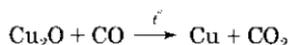
1. В первом случае медь выплавляют из сульфидных руд. Это сложный многостадийный процесс, включающий обогащение сырья и очистку от примесей. Упрощенно его выражают уравнениями:



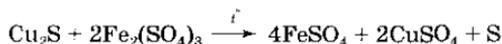
т.е. руду обжигают для удаления основной массы серы, затем добавляют следующую порцию сульфида:



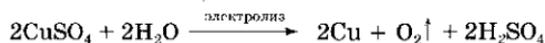
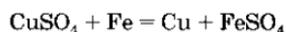
Из оксидных руд медь восстанавливают углем (так ее получали в древности), однако сейчас этот способ используют редко, т.к. месторождения в основном выработаны:



2. Около 15% меди получают гидрометаллургическим методом:



Затем медь выделяют электролитически или восстанавливают ее порошком железа:



15.2.5. Применение

Более половины добываемой меди расходуется на изготовление проводов (медь пластична, обладает высокой электропроводностью и легко поддается пайке).

Высокая теплопроводность и сопротивление коррозии делают медь хорошим материалом для теплообменников.

Широко используются различные сплавы меди — латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы: более 30% меди используют в виде сплавов.

15.3. Соединения меди: оксид меди (I) и (II).

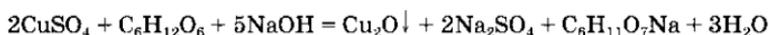
Соли и комплексные соединения меди

Оксид меди (I) — твердое вещество красного цвета, почти нерастворимое в воде. Обычно образцы меди содержат примесь Cu_2O (сотые доли процента), поэтому при нагревании металла в атмосфере, содержащей восстановители (такие, как H_2 , CO и др.) Cu_2O восстанавливается ими:

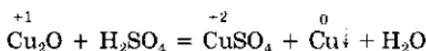


Механические качества меди при этом ухудшаются (появляются трещины).

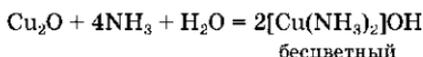
Для получения Cu_2O к раствору CuSO_4 добавляют щелочь и восстановитель — глюкозу или гидразин.



Соединения меди (I) менее устойчивы, чем соединения меди (II). В кислой среде оксид меди (I) диспропорционирует:



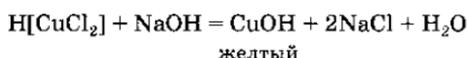
В водном растворе NH_3 оксид меди (I) легко растворяется с образованием комплекса:



Для иона Cu^+ характерно образование комплексов с координационным числом 2, эти комплексы довольно неустойчивы. Например, для получения *хлорида меди (I)* сначала получают комплекс:



который при разбавлении водой разлагается на HCl и CuCl . При добавлении к такому комплексу щелочи образуется CuOH :



Гидроксид меди (I) — основание средней силы, легко отщепляющее воду, переходя в Cu_2O .

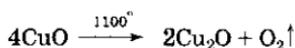
Оксид меди (II) CuO — кристаллы черного цвета, в обычных условиях довольно устойчивые, практически нерастворимые в воде. CuO получают прокаливанием меди на воздухе или разложением солей:



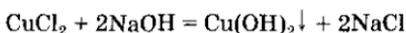
При взаимодействии с углеродом или водородом CuO легко восстанавливается до свободной меди:



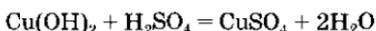
При нагревании CuO разлагается:



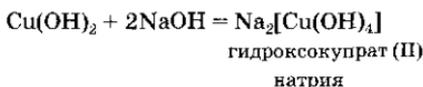
CuO — основной оксид, ему соответствует гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который получают действием растворов щелочей на растворы солей меди (II):



Образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — слабого, нерастворимого в воде основания. При взаимодействии с кислотами $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуются соответствующие соли:

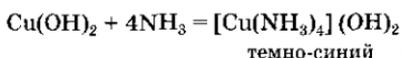
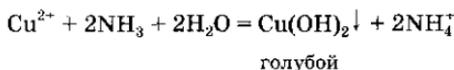


Однако $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется также в концентрированных растворах щелочей с образованием комплекса (т.е. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обладает слабыми амфотерными свойствами):

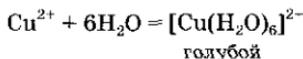


Для ионов Cu^{2+} характерно образование комплексов с координационным числом 4¹. Например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в водном растворе аммиака.

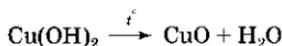
Эта реакция является *качественной на ион меди Cu^{2+}* : при добавлении к раствору соли меди (II) раствора аммиака сначала образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса меди (II), который может быть разрушен H_2S :



Мы уже отмечали, что, в отличие от бесцветного безводного сульфата меди, его раствор, как и растворы всех солей меди, имеет голубой цвет из-за образования голубого аквакомплекса:



При нагревании выше 70–90°C гидроксид меди (II) разлагается:

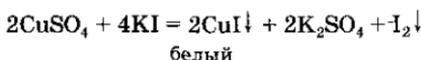


Из солей меди (II) наиболее широко используют медный купорос — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и малахит. *Медный купорос* используют при

1 В растворах комплексы Cu^{2+} содержат еще две менее прочно связанные молекулы воды, т.е. координационное число меди (II) в водных растворах равно 6.

получении красителей, в качестве антисептика (пропитка им предохраняет дерево от гниения), а также для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

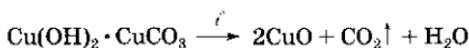
Реакцию CuSO_4 с иодид-ионом используют для определения последнего: образуется неустойчивый иодид меди (II), который сразу разлагается на иодид меди (I) и свободный иод:



Малахит используют как поделочный материал. Его можно получать искусственно:



При нагревании малахит разлагается:



Соединения меди ядовиты.

15.4. Серебро. Соединения серебра

15.4.1. Общее рассмотрение

Серебро является электронным аналогом меди: Cu, Ag и Au составляют побочную подгруппу I группы периодической системы элементов, на внешнем и предпоследнем уровнях электронных оболочек их атомов 11 электронов $4d^{10}5s^1$. В большинстве соединений атом серебра проявляет степень окисления +1. Известны соединения, в которых степень окисления серебра +2 (AgO , AgF_2 , ряд комплексов), пока они широко не применяются.

Природное серебро состоит из смеси двух изотопов: ^{107}Ag (51,35%) и ^{109}Ag (48,65%).

Ag	47
Серебро	
107,8682(2)	
$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	

15.4.2. Распространенность в природе

Содержание серебра в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6}$ вес. % (золота в 20 раз меньше), по распространенности Ag на 67-м месте среди элементов. Серебро встречается в виде самородков (с примесью Au, Hg и Sb), в виде минерала *аргентита* Ag_2S (*серебряный блеск*) и в виде примеси Ag_2S к сернистым рудам Pb, Zn и Cu.

15.4.3. Физические свойства

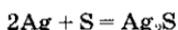
Серебро — белый металл, тяжелый, тягучий и ковкий (как и все элементы подгруппы). По твердости, плотности и ковкости серебро занимает промежуточное положение между Cu и Au (плотность в ряду Cu — Ag — Au увеличивается, а твердость и ковкость уменьшается). Характерной особенностью серебра является его самая высокая из всех металлов тепло- и электропроводность, а также высокая способность отражать падающий свет.

15.4.4. Химические свойства

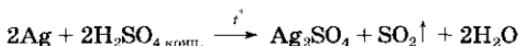
Химическая активность в ряду Cu — Ag — Au быстро уменьшается, в силу низкой химической активности Ag и Au называют благородными металлами.

На воздухе серебро не окисляется, с N₂, H₂, углеродом не взаимодействует даже при нагревании. Однако жидкое серебро хорошо растворяет кислород (охлаждение сопровождается выделением O₂). При нагревании под давлением (300–400 °С, 20 атм.) серебро окисляется до оксида Ag₂O.

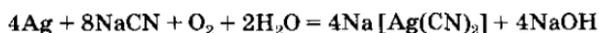
При обычной температуре серебро взаимодействует с серой и галогенами:



Из кислот Ag не вытесняет водород, но оно растворяется в кислотах-окислителях:



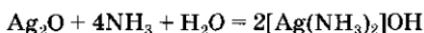
Серебро растворяется также в растворах *цианидов* в присутствии кислорода воздуха за счет образования комплекса:



Оксид серебра (I) Ag₂O получают действием щелочи на растворы солей серебра (I) (т.к. в молекулярном виде AgOH не существует, практически сразу расщепляясь на оксид и воду):



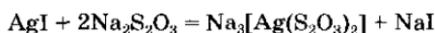
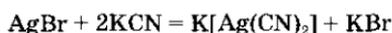
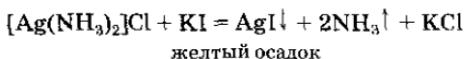
Выпадающий черно-бурый осадок оксида серебра (I) Ag_2O не растворяется в воде, но растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексной соли:



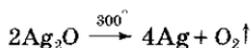
В целом для ионов Ag^+ характерно образование комплексных соединений (как и для большинства d -элементов). Хорошо известны комплексы Ag^+ с лигандами NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др. Поскольку они (комплексы Ag^+) обычно хорошо растворимы в воде, их используют для растворения нерастворимых солей, например:



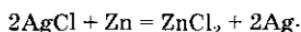
(реакция не идет с AgI из-за слишком низкой его растворимости $\text{ПР} = 8,5 \cdot 10^{-17}$). Иодиды разрушают аммиачные комплексы серебра:



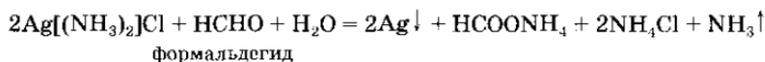
При нагревании Ag_2O разлагается:



Соединения серебра легко восстанавливаются до Ag^0 . Например, цинк вытесняет серебро из залитого водой осадка AgCl (из раствора AgCl над осадком) с образованием высокодисперсного «молекулярного» Ag :



Восстановление аммиачных комплексов серебра альдегидами является *качественной реакцией на альдегиды* («реакция серебряного зеркала» — серебро выделяется на поверхности сосуда):



Большое значение имеют галогениды серебра. Все они (кроме AgF) очень плохо растворяются в воде, обычно их получают по реакции обмена между нитратом серебра и галогенидом Na или K :



AgCl белого цвета, AgBr и AgI желтые — эта реакция является качественной на галогениды (или на Ag^+).

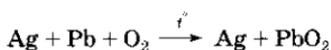
Сульфид серебра Ag_2S — практически нерастворимое черное соединение. Пленка Ag_2S покрывает поверхность серебра на воздухе, содержащем соединения серы, — серебро «чернеет».

Из растворимых солей серебра наиболее распространен нитрат серебра $AgNO_3$ (*ляпис*). При попадании на кожу он оставляет черные пятна восстановленного серебра — отсюда и название.

15.4.5. Получение

Поскольку месторождения серебра (самородного и в виде минералов) редки и выработаны, его получают из руд таких металлов, как медь и свинец, в которых всегда содержится примесь серебра.

1. Например, серебро выделяют из неочищенного («чернового») свинца. Сначала к свинцу добавляют жидкий цинк, который не смешивается со свинцом, но дает прочные интерметаллиды с серебром: Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 . В жидком свинце эти интерметаллиды не растворяются, а всплывают на поверхность (образуется т.н. «серебристая пленка»). Ее снимают, удаляют Zn перегонкой ($t_{\text{кип.}}(Zn) = 906^\circ C$), а свинец удаляют в виде оксида:



Далее серебро очищают электролитически. Это пирометаллургический способ получения Ag .

2. Серебро получают в виде побочного продукта при переработке медных руд. При очистке электролизом «черновой» меди в электролит (раствор $CuSO_4$) переходят примеси металлов, стоящих в ряду напряжений до меди, а в осадок (шлам) выпадает Ag , Au , платиновые металлы и т.д. — металлы, стоящие в ряду напряжений после меди.

15.4.6. Применение

Серебро используется в электротехнике и радиоэлектронике (серебрение деталей, серебряные контакты и припой). Серебряно-цинковые аккумуляторы применяют в реактивной авиации и космической технике.

Бромид серебра используется как фоточувствительный материал в фото- и кинопромышленности. На освещенных участках $AgBr$ разлагается на Ag и атомарный Br (он реагирует с желатином эмульсионного слоя). При проявлении пленку или бумагу

обрабатывают восстановителями, и она темнеет на ранее освещенных участках (катализатором является выделившееся ранее Ag).

Невосстановленный AgBr с неосвещенных участков удаляют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*фиксаж*).



Серебро (как и медь) используют в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Ранее серебром покрывали зеркала оптических приборов (сейчас для этой цели чаще используют Al и Ni).

Кроме того, из серебра делают украшения и предметы домашнего обихода.

Нитрат серебра является антисептиком и используется в медицине.

16

Цинк, ртуть. Оксиды цинка и ртути.
Гидроксиды цинка и его соли

16.1. Цинк, ртуть

16.1.1. Общее рассмотрение

Цинк и ртуть располагаются в побочной подгруппе II группы периодической таблицы. Внешние подуровни их электронных оболочек заполнены $(n - 1)d^{10}ns^2$. Поэтому, хотя формально Zn и Hg относятся к *d*-элементам, их свойства сильно отличаются от свойств большинства переходных металлов. Это объясняется тем, что в образовании связей участвуют только *s*-электроны внешнего уровня. Поэтому степень окисления атомов этих металлов в соединениях не превышает +2: для Zn характерна степень окисления в соединениях +2, для ртути +2 и +1. *Химическая (восстановительная) активность с увеличением заряда ядра атома в ряду Zn — Cd — Hg уменьшается: в ряду напряжений металлов Zn и Cd стоят левее водорода, а Hg — правее. Образование комплексов для Zn, Cd и Hg менее характерно, чем для Cu, Ag и Au.*

Природный цинк состоит из смеси 5 изотопов с массовыми числами 64, 66, 67, 68 и 70, наиболее распространенным является ^{64}Zn (48,89%).

Природная ртуть состоит из смеси 7 изотопов с массовыми числами 196, 198–202, больше всего изотопа ^{202}Hg (29,8%).

Ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем она не выводится из организма. Соединения цинка менее ядовиты.

16.1.2. Распространенность в природе

Содержание в земной коре Zn составляет $8,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%, Hg — $5 \cdot 10^{-6}\%$ (соответственно 23 и 66 место по распространенности среди элементов). Цинк встречается только в виде минера-

Zn	30
Цинк	
65,39(2)	
$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	

Hg	80
Ртуть	
200,59(3)	
$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	

лов — *сфалерита* (цинковой обманки) ZnS , *смитсонита* $ZnCO_3$ и других. Цинковые руды обычно содержат минералы меди, свинца и других металлов (т.н. *полиметаллические руды*).

Ртуть является редким (рассеянным) элементом, основной ее минерал *киноварь* HgS . Иногда ртуть встречается в свободном состоянии, чаще в виде амальгам (сплавов) с Au , Ag и Pd .

Ртуть и цинк известны человеку очень давно. Ртуть («серебряная вода», по Аристотелю) была известна в древнем Китае, там ее препаратами лечили больных проказой еще за 3000 лет до н.э. Цинк также добывали еще в древнем Китае.

16.1.3. Физические свойства

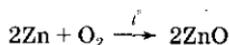
Цинк — серебристо-белый, чуть голубоватый мягкий металл, он является одним из наиболее летучих металлов ($t_{\text{кип.}} = 906^\circ\text{C}$). Цинк высокой чистоты весьма пластичен.

Ртуть — самый легкоплавкий и летучий металл (в обычном состоянии это единственный жидкий металл), вместе с тем — это самая тяжелая из всех известных жидкостей; она серебристо-белого цвета, обладает ярким металлическим блеском. Тепло- и электропроводность ртути весьма мала (в 50 раз меньше, чем у Ag), а теплоемкость очень высока: она нагревается быстро, при этом сильно расширяясь (ртутные термометры). Энергия атомизации Hg очень мала (отсюда низкие температуры плавления и кипения, летучесть). В электрическом разряде пары ртути излучают голубовато-зеленоватый, богатый ультрафиолетом свет. Твердая ртуть ($t < -38,9^\circ\text{C}$) легко режется ножом. Основные константы Zn и Hg приведены в Таблице 28.

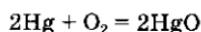
16.1.4. Химические свойства

Химическая активность металлов подгруппы в ряду $Zn - Cd - Hg$ уменьшается. Химическая активность цинка весьма велика, он довольно сильный восстановитель (в ряду напряжений он стоит левее водорода). В соединениях Zn проявляет степень окисления +2. Химическая активность ртути ниже, чем у цинка — говорят, что ртуть «благороднее» цинка. В соединениях ртуть также проявляет степень окисления +2 и — формально — степень окисления +1, давая такие соединения, как Hg_2Cl_2 или Hg_2O . В подобных соединениях атомы ртути соединены между собой $-Hg-Hg-$, причем при диссоциации образуется кластерный двухзарядный катион Hg_2^{2+} , устойчивый в водном растворе.

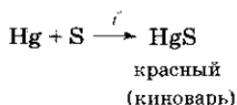
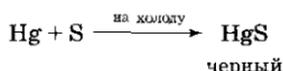
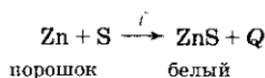
1. Как Zn, так и Hg вступают в реакции с неметаллами. При обычной температуре ртуть с кислородом воздуха не взаимодействует, цинк покрывается защитной пленкой оксида ZnO, предохраняющей его от дальнейшего окисления. При нагревании Zn сгорает ярким голубоватым пламенем:



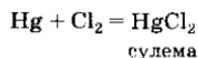
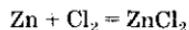
Ртуть медленно окисляется до *оксида ртути (II)*, который при более сильном нагревании разлагается на элементы (Hg и O₂)



При растирании Zn и Hg с *серой* образуются соответствующие *сульфиды*. Чтобы началась реакция Zn с серой, смесь необходимо нагреть, Hg с серой (при растирании) взаимодействует на холоду. Сравнительно большая химическая активность ртути объясняется ее жидким агрегатным состоянием:

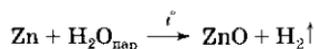


С *галогенами* цинк и ртуть реагируют без нагревания, но ртуть легче цинка (т.к. она жидкая):

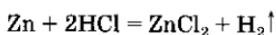
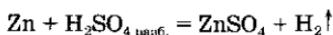


С водородом Zn и Hg не реагируют.

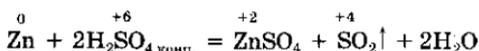
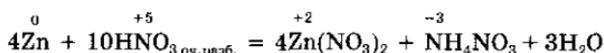
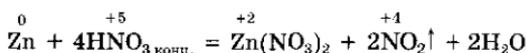
2. Цинк и ртуть легко образуют сплавы друг с другом и с другими металлами. Особое значение имеют сплавы ртути (т.н. *амальгамы*), многие из которых жидкие или тестообразные.
3. В обычных условиях Zn и Hg в воде почти нерастворимы (ртуть малоактивна, а цинк покрыт пленкой нерастворимого ZnO), однако при сильном нагревании раскаленный цинк реагирует с парами *воды* с образованием оксида и водорода:



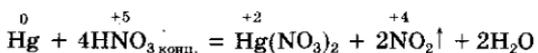
4. В *кислотах* Zn и Hg растворяются, но по-разному (в соответствии с химической активностью). Из соляной и разбавленной серной кислот цинк вытесняет водород:



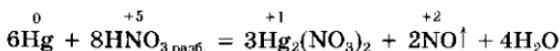
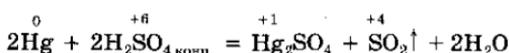
Это общепринятый способ получения водорода в лаборатории. В реакциях с кислотами-окислителями цинк выступает в роли восстановителя:



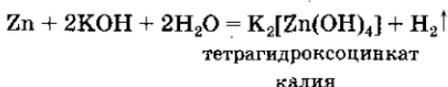
Ртуть в ряду напряжений металлов стоит правее водорода и не вытесняет его из кислот-неокислителей. Азотная и концентрированная серная кислоты растворяют ртуть:



Интересно, что в *избытке кислоты образуются соли Hg²⁺*, а в *недостатке — соли Hg₂²⁺*:



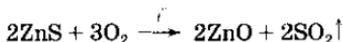
5. Цинк, в отличие от ртути, проявляет слабые амфотерные свойства и поэтому взаимодействует с растворами щелочей с образованием комплексов:



Следует отметить, что, будучи переходными металлами, Zn и Hg способны к образованию комплексов. Для них характерно координационное число 4 (тетраэдрическое расположение лигандов), хотя известны комплексы с координационным числом 6. Например, это гидратированный ион цинка (II): $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

16.1.5. Получение

1. Сырьем для получения *цинка* являются полиметаллические руды (содержат 1–3% Zn, а также Pb и Cu). Полученный после обогащения концентрат цинка (48–58% Zn) подвергают обжигу:



Далее цинк либо восстанавливают коксом (1250–1350°C):



причем выделяющийся в виде пара цинк конденсируется в приемниках (пирометаллургический способ), либо ZnO растворяют в кислоте (разбавленная H_2SO_4):



Полученный раствор ZnSO_4 подвергают электролизу (цинк выделяется на катоде).

2. *Ртуть* получают обжигом сульфида ртути (700–800°C) в токе воздуха:

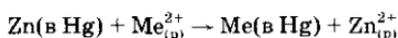


Заметим, что оксид ртути в реакции не образуется, т.к. при нагревании он легко разлагается. Пары ртути конденсируются в специальных холодильниках ($t_{\text{кип.}} = 356,7^\circ\text{C}$). От механических примесей ртуть очищают фильтрованием. Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией.

16.1.6. Применение

Технический *цинк* довольно хрупок, поэтому обычно его применяют в виде сплавов (латунь и др.). Цинком покрывают изделия из железа для защиты их от коррозии (за счет образования защитной пленки ZnO). Из *цинка* изготавливают аноды в химических источниках тока.

Ртуть используют в качестве материала катода при производстве щелочи и хлора. Широко используются амальгамы. Амальгаму цинка используют для извлечения из растворов кадмия и индия, амальгаму свинца используют для извлечения из растворов золота и серебра (при гидрометаллургическом методе получения металлов):



Амальгаму натрия используют в органическом синтезе (восстановитель), из амальгамы серебра делают пломбы для зубов.

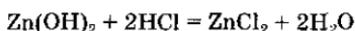
Ртуть используют при изготовлении термометров, барометров и других измерительных приборов. Пары ртути заполняют люминесцентные лампы дневного света и ртутные кварцевые лампы. Ртуть применяют также в производстве красок.

16.2. Оксиды, гидроксиды и соли цинка и ртути

Оксид (ZnO) и гидроксид (Zn(OH)₂) цинка проявляют амфотерные свойства. Нерастворимые в воде, они взаимодействуют с кислотами:

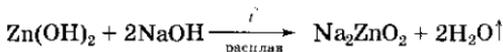
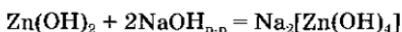
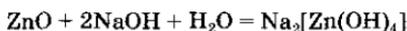


белый



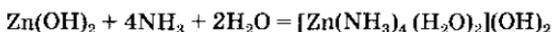
белый

и щелочами:



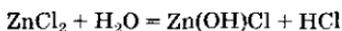
цинкат натрия

Гидроксид растворяется также в водном растворе аммиака:

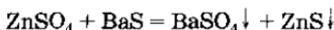


Соли цинка бесцветны и хорошо растворимы в воде (кроме ZnF_2 , ZnS , ZnCO_3). Наиболее важны ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и ZnS .

Хлорид цинка («травленая кислота») применяется для пропитки дерева (предохранение от гниения) и в производстве пергамента. Расплавленный ZnCl_2 легко растворяет оксиды других металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При взаимодействии ZnCl_2 с водой образуется малорастворимый гидроксохлорид:



Сульфид цинка ZnS входит в состав белой краски (литопона). Он образуется по реакции:

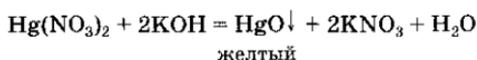
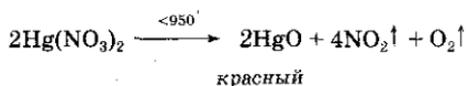


ZnS используют в качестве люминофора для покрытия экранов телевизоров.

Цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ используют как протраву при крашении тканей, а также в качестве лекарственного средства.

Известны два бинарных соединения ртути с кислородом: HgO и Hg_2O ($\begin{matrix} Hg & \text{---} & Hg \\ & \diagdown & / \\ & O & \end{matrix}$), из которых более устойчив оксид ртути (II).

Оксид ртути — неамфотерный основной оксид. Это кристаллическое вещество красного цвета (мелкодисперсный HgO с диаметром кристалла < 4 мкм желтого цвета) образуется из элементов, а также при прокаливании солей (нитратов и карбонатов) $Hg(II)$ или при действии щелочей на растворы солей Hg^{2+} ;



Красный оксид ртути (II) входит в состав краски для подводных частей морских судов (HgO губительно действует на морские организмы). Желтый HgO используют в качестве лекарственного средства (компонент мазей).

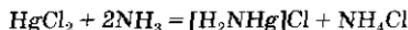
Гидроксид ртути (II) отщепляет воду в момент образования. Гидроксид ртути (I) также неустойчив и тоже разлагается на HgO , Hg и воду.

Ртуть образует два ряда солей, им соответствуют катионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} .

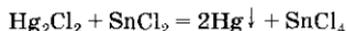
Сулема $HgCl_2$ получают при нагревании смеси сульфата ртути (II) с хлоридом натрия:



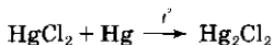
В холодной воде сулема нерастворима, однако растворяется в водном растворе аммиака:



Сулема легко восстанавливается: сначала Hg^{2+} восстанавливается до Hg_2^{2+} , затем — до Hg^0 :



Сулема очень ядовита. При нагревании сулемы с ртутью образуется *каломель*:

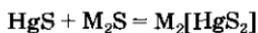


Каломель не ядовита.

Интересен *сульфид ртути*. Это очень устойчивое соединение растворяют только сильные окислители, например царская водка:



Ртуть так же, как и цинк, способна к образованию комплексных соединений. Например, при взаимодействии HgS с сульфидами щелочных металлов образуются желтые растворимые комплексы:



17

Хром. Оксиды хрома (II), (III) и (VI).
Гидроксиды и соли хрома (II) и (III).
Хроматы и дихроматы.
Комплексные соединения хрома

17.1. Хром

17.1.1. Общее рассмотрение

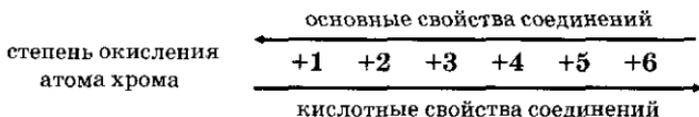
Cr 24	Mo 42	W 74
Хром	Молибден	Вольфрам
51,9961	95,94	183,85
$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$

Хром, молибден и вольфрам образуют побочную подгруппу VI группы периодической системы. Все они — переходные металлы, *d*-элементы. В виде простых веществ Cr, Mo и W — серебристо-белые тугоплавкие и очень твердые металлы. Вольфрам является самым тугоплавким из металлов ($t_{пл.} = 3380^\circ\text{C}$). С увеличением порядкового номера в ряду Cr — Mo — W увеличиваются энергии атомизации и, соответственно, температуры плавления и кипения этих металлов. В том же ряду усиливаются металлические свойства и падает химическая активность.

Более подробно мы рассмотрим свойства одного представителя подгруппы — хрома.

Хром был открыт в 1797 г. Природный хром состоит из изотопов ^{52}Cr (83,8%), а также изотопов с массовыми числами 50, 53 и 54. На внешнем *p*-подуровне электронной оболочки хрома 1 электрон, еще пять — расположены на шести орбиталях предвнешнего *d*-подуровня: $3d^5 4s^1$. Причины такого «проскока» электрона мы обсуждали в Главе 15.1 В соединениях Cr проявляет все степени окисления от 0 до +6 (т.е. в образовании связей могут участвовать все электроны внешнего и предвнешнего подуровней электронной оболочки). Наиболее типичными степенями окисления атома хрома в соединениях с атомами других элементов являются +2, +3 и +6. Свойства соединений хрома зависят от степени его

окисления: чем выше степень окисления, тем сильнее кислотные свойства:



Наиболее устойчивы соединения Cr(III) и Cr(VI).

17.1.2. Нахождение в природе

Содержание хрома в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-3}$ атомн. % (около 0,02% по весу, что соответствует 22-му месту по распространенности среди всех элементов).

Встречается хром только в виде соединений, основными из которых являются минералы *хромит* (хромистый железняк) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и *крокоит* $\text{PbO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Интересно, что именно примесь Cr_2O_3 придает зеленый тон изумруду.

17.1.3. Получение

Сырьем для промышленного хрома является хромистый железняк. Если хром предназначен для легирования стали, то его получают в виде сплава с железом восстановлением хромита:



Для получения чистого хрома из хромита выделяют Cr_2O_3 , который затем восстанавливают алюминием или кремнием. Углерод для восстановления соединений хрома не применяют из-за образования карбидов.



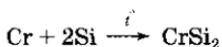
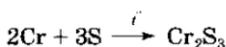
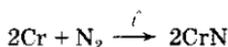
(CaO добавляют, чтобы избежать образования силицидов хрома).

17.1.4. Физические свойства

Хром — тяжелый металл голубовато-серого цвета, пластичный и ковкий, весьма тугоплавкий ($t_{\text{пл.}} = 1890^\circ\text{C}$, см. также Таблицу 28). Наличие примесей придает хрому хрупкость и твердость (достаточно следов примесей).

17.1.5. Химические свойства

1. При обычных условиях хром реагирует только с фтором, однако при высоких температурах он взаимодействует и с другими *неметаллами* — с галогенами, серой, азотом, углем, фосфором, кремнием и бором, например:



В соединениях атом хрома проявляет только положительные степени окисления — это значит, что *свободный хром всегда восстановитель*.

С *водородом* хром не реагирует, в кислороде порошок хрома горит (при температуре выше 600°C):

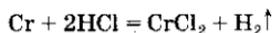


2. В ряду напряжений металлов хром стоит левее водорода, поэтому он вытесняет водород из разбавленных кислот с образованием соли Cr^{2+} при обычной температуре. Однако поверхность хрома на воздухе покрывается защитной пленкой малоактивной окиси Cr_2O_3 , препятствующей как дальнейшему окислению хрома кислородом воздуха, так и взаимодействию его с водой.

Однако при температуре красного каления хром взаимодействует с парами *воды*:



а разбавленные *кислоты* (HCl , H_2SO_4) сначала растворяют пленку оксида, а затем реагируют с хромом. В инертной атмосфере образуются соли Cr^{2+} :



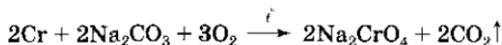
а в присутствии кислорода воздуха — соли Cr^{3+} (т.к. Cr^{2+} неустойчив):



Азотная и концентрированная серная кислоты пассивируют хром: защитная пленка уплотняется настолько, что обработан-

ный этими кислотами Cr перестает реагировать с водой, галогенами и т.д. даже при нагревании.

3. В присутствии окислителей Cr реагирует с расплавами щелочей и карбонатов с образованием соответствующего хромата:



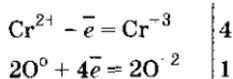
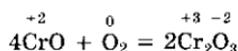
17.1.6. Применение хрома

Основной потребитель хрома — металлургия. Добавление хрома к стали придает ей химическую стойкость (при содержании Cr более 13% сталь является нержавеющей), высокую твердость и прочность. Хром входит в состав жаростойких сплавов, например нихрома (80% Ni, 20% Cr), который используют в электронагревательных приборах (выдерживает длительное нагревание до 1100°C). Хромирование (электролитическое покрытие хромом) изделий из железа придает им устойчивость к коррозии.

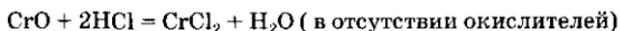
17.2. Оксиды хрома (II), (III) и (VI)

Наиболее характерными оксидами хрома являются CrO, Cr₂O₃ и CrO₃. Мы уже говорили о том, что *рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств*: если CrO — основной оксид, похожий на MgO, то Cr₂O₃ амфотерен, как и Al₂O₃, а CrO₃ обладает кислотными свойствами. Окислительно-восстановительные свойства меняются в том же ряду: соединения Cr(II) — сильные восстановители, Cr(III) — в зависимости от условий проведения реакции могут быть и восстановителями, и окислителями, а соединения Cr(VI) обладают сильными окислительными свойствами. Рассмотрим их.

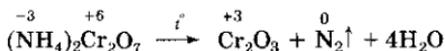
Оксид хрома (II) CrO — черный порошок, в мелкодисперсном состоянии легко возгорающийся на воздухе. Как и все соединения Cr(II), он является сильным восстановителем и устойчив только в инертной атмосфере. Его получают разложением в вакууме карбонила хрома Cr(CO)₅ при 300°C. Кислородом воздуха CrO легко окисляется до Cr₂O₃:



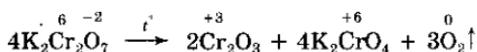
CrO является основным оксидом:



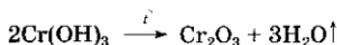
Оксид хрома (III) Cr₂O₃ — очень твердый (по твердости близок к корунду) тугоплавкий порошок зеленого цвета. Его получают термическим разложением дихромата аммония:



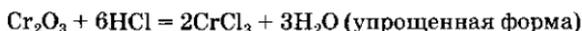
или калия



а также прокаливанием гидроксида хрома (III):



В воде Cr₂O₃ не растворяется, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах с образованием солей хрома (III):

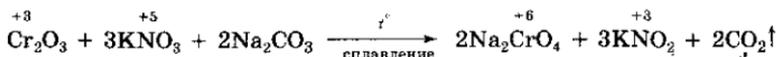


а при сплавлении со щелочами и содой дает растворимые соли Cr³⁺ (в отсутствии окислителей):



Следовательно, Cr₂O₃ проявляет свойства типичного амфотерного оксида.

Будучи соединением хрома в промежуточной степени окисления, Cr₂O₃ в присутствии сильного окислителя (в щелочной среде) окисляется до хромата:



восстановитель

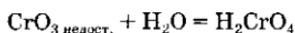
а сильные восстановители его восстанавливают:



окислитель

Оксид хрома (VI) CrO_3 — ангидрид хромовой и дихромовой кислот. CrO_3 представляет собой хорошо растворимые в воде ярко-оранжевые кристаллы. Он очень ядовит.

CrO_3 — кислотный оксид. При растворении его в воде образуются хромовая кислота (в недостатке CrO_3):



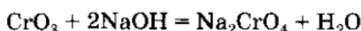
Или дихромовая кислота (в избытке CrO_3):



которая при разбавлении переходит в хромовую кислоту:

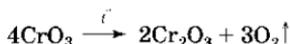


При взаимодействии CrO_3 с щелочами образуются хроматы:



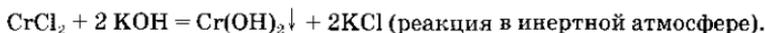
Сами *хромовые кислоты* известны только в водных растворах (не выделены), но их соли вполне устойчивы.

Как и все соединения Cr(VI) , CrO_3 является сильным окислителем (восстанавливается до Cr_2O_3). При нагревании выше 250°C разлагается:

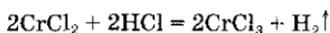
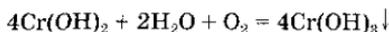


17.3. Гидроксиды и соли хрома (II) и (III)

Гидроксид хрома (II) Cr(OH)_2 — слабое основание, которое можно получить при взаимодействии растворов солей Cr^{2+} с щелочами. При этом образуется желтый осадок, растворяющийся в кислотах:



Сильный восстановитель, как и все соединения Cr(II) , Cr(OH)_2 окисляется кислородом воздуха, поэтому и его, и его соли получают в атмосфере, не содержащей окислителей (например, в атмосфере водорода). По этой же причине соли Cr(II) трудно хранить: они окисляются:



Получают соли хрома (II) растворением металлического хрома в разбавленных кислотах.

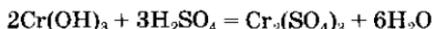
Гидроксид хрома (III) — амфотерный гидроксид, студнеобразный серо-зеленый осадок которого получают при взаимодействии щелочей с солями хрома (III):



В избытке щелочи $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием комплексного соединения *гидроксохромата (III)* $M_n[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$, где $n = 1, 2, 3$; n растет с увеличением концентрации щелочи:



В кислотах $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием *солей хрома Cr (III)*, причем ион Cr^{3+} в водных растворах существует в виде устойчивого аквакомплекса:



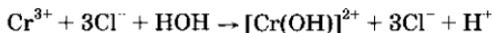
или более точно:



Соли Cr(III) окрашены, причем как безводные, так и в водных растворах.

Устойчивость соединений Cr(III), особенно в водных растворах, объясняется тенденцией Cr(III) к образованию довольно устойчивых октаэдрических комплексов (координационное число Cr^{3+} в них обычно равно 6 или 4). Этим же объясняется и большое число кристаллогидратов среди солей Cr^{3+} . При нагревании комплексные соли Cr(III) могут частично терять воду, меняя при этом цвет от фиолетового — цвета катиона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ до зеленого — цвета Cr^{3+} .

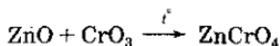
Устойчивые на воздухе, в водных растворах соли Cr^{3+} подвергаются гидролизу (дают кислую реакцию):



17.4. Хроматы и дихроматы

Хромовой и дихромовой ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) кислотам соответствуют соли — хроматы и дихроматы.

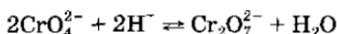
Хроматы получают взаимодействием CrO_3 с основными оксидами (сплавление):



или, что более распространено, окислением соединений Cr^{3+} в щелочных растворах:

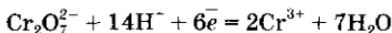


Дихроматы образуются при подкислении растворов хроматов, т.е. в растворе существует равновесие между хромат- и дихромат-ионами:

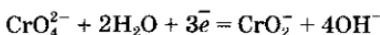


Следовательно, хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной среде (желтая окраска раствора), а дихроматы — в кислой.

Соли хромовых кислот — сильные окислители, причем дихроматы в кислой среде являются более сильными окислителями, чем хроматы в щелочной среде:



дихромат
оранжевый



хромат
желтый

Все соединения Cr(VI) весьма ядовиты.

Применение хроматов и дихроматов основано, с одной стороны, на их сильной окислительной способности. Хромовую смесь *хромпик*, состоящую из $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и конц. H_2SO_4 , широко применяют для мытья лабораторной посуды. Дихроматы калия часто используют в качестве окислителя в органическом синтезе. Хроматы калия и натрия применяют в качестве консервантов древесины, как протраву при хранении тканей. С другой стороны, нерастворимые хроматы некоторых металлов обладают яркими, насыщенными цветами, поэтому на их основе делают краски: *желтые кроны* (PbCrO_4 , ZnCrO_4 , SrCrO_4), *красный свинцово-молибденовый крон* (PbCrO_4 и MoCrO_4), создающий гамму оттенков от розового до фиолетового SnCrO_4 .

18

Марганец. Оксиды марганца (II) и (IV). Гидроксид и соли марганца (II). Манганат и перманганат калия

18.1. Общая характеристика

Mn 25	Tc 43	Re 75
Марганец	Технеций	Рений
54,9380	97,9072	186,207
$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$

Марганец является представителем побочной подгруппы VII группы периодической таблицы. В нее также входят технеций и рений. Все члены подгруппы — переходные металлы, *d*-элементы. На внешнем энергетическом подуровне электронных оболочек их атомов два *s*-электрона, т.е. внешний *s*-подуровень завершен, на предвнешнем слое — по пять *d*-электронов, занимающих пять *d*-орбиталей: $(n-1)d^5 ns^2$. Следовательно, число валентных (способных к образованию связей) электронов равно 7. Наиболее устойчивыми являются соединения, в которых Mn проявляет степень окисления +2, +4 и +6, Tc и Rn +7. Отрицательных степеней окисления атомы элементов подгруппы не проявляют.

Плотность, твердость, температура плавления и кипения этих серебристо-серых тугоплавких металлов увеличивается в ряду Mn — Tc — Re с увеличением порядкового номера элемента. Химическая активность в том же ряду ослабевает. Более подробно мы рассмотрим наиболее активный элемент подгруппы — марганец.

Марганец известен с 1744 г. Существование его аналогов было предсказано Д.И. Менделеевым в 1870 г.

Природный марганец представлен единственным изотопом ^{55}Mn (100%).

18.2. Марганец

18.2.1. Распространенность в природе

Марганец принадлежит к числу наиболее распространенных элементов земной коры: его содержание составляет 0,03 атомн. % или 0,10 вес. % (11-е место).

В свободном состоянии Mn в природе не встречается.

Важнейшие природные соединения марганца — минералы *пирролюзит* $MnO_2 \cdot 2H_2O$, *браунит* $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$, *манганит* Mn_2O_3 , и *гаусманит* Mn_3O_4 . Очень красив *орлец* (*родонит*) $MnSiO_3$, цветовая палитра которого включает все оттенки от розового до вишнево-красного.

18.2.2. Физические свойства

Марганец — серебристо-белый, похожий на железо металл, твердый и тугоплавкий (см. Таблицу 28). Очень чистый Mn можно прокатывать и штамповать, но технический Mn хрупок. Известны четыре аллотропные модификации марганца, отличающиеся типом кристаллической решетки (α -, β -, γ -, δ -модификации). При температуре до 700°C наиболее устойчив α -Mn; это самая хрупкая и тяжелая модификация. β -, γ - и δ -Mn более пластичен.

18.2.3. Химические свойства

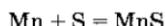
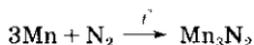
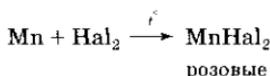
В соединениях марганец проявляет все степени окисления от +2 до +7 благодаря наличию у атома Mn семи валентных электронов. Наиболее характерны для него степени окисления +2, +4 и +6. С увеличением степени окисления окислительные свойства соединений марганца возрастают.

В водных растворах ионы Mn^{2+} образуют октаэдрический аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, известны и другие комплексные соединения Mn^{2+} (координационное число Mn^{2+} равно 6), но в целом комплексообразование для Mn^{2+} менее характерно, чем для других d -элементов.

Химическая активность Mn по сравнению с другими элементами подгруппы довольно велика.

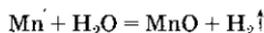
1. На воздухе Mn покрывается тонкой защитной пленкой смеси оксидов (MnO и др.), однако мелко раздробленный Mn окисляется довольно легко. При нагревании на воздухе Mn горит (образуется смесь оксидов: Mn_2O_3 , MnO, MnO_2 , Mn_2O_7).

При нагревании Mn энергично реагирует и с другими *неметаллами* — галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором, например:

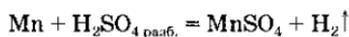
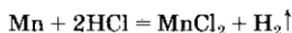


С водородом Mn химически не взаимодействует, но H₂ растворяется в марганце (около 0,2 мл H₂ в 1 г марганца, 20°C).

2. В ряду напряжений Mn стоит между Mg и Zn. Порошок марганца разлагает *воду*.

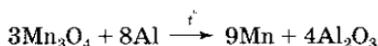


С *разбавленными кислотами* Mn взаимодействует с образованием солей Mn (II):



18.2.4. Получение

Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом, кремнием или алюминием:



Более чистый Mn получают электролизом водного раствора MnSO₄. Mn выделяется на катоде (нержавеющая сталь, анод — свинец).

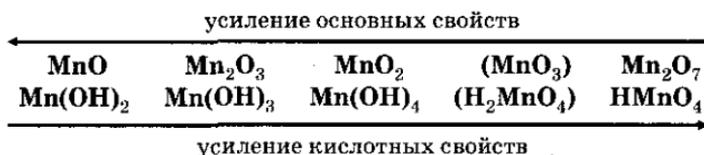
18.2.5. Применение

Около 90% добываемого марганца используется в металлургии для изготовления легированных сталей. Добавление сплава Mn с Fe (т.н. *ферромарганец*) к расплавленной стали позволяет удалить из нее растворенную серу: она связывается с MnS и уходит в шлак, т. к. MnS не растворяется в металле. Удаление серы делает сталь более пластичной и прочной, а добавки Mn придают стали стойкость к ударам и истиранию.

Сплавы Mn с Cu (*марганцовистые бронзы*) обладают прочностью и устойчивостью к коррозии. Из сплавов Al с Mn (*сплавы Гейслера*) делают очень сильные постоянные магниты.

18.3. Оксиды марганца (II) и (IV). Гидроксид и соли марганца (II)

С увеличением степени окисления атома марганца увеличивается его заряд и уменьшается радиус. Поэтому кислотные свойства его оксидов и гидроксидов увеличиваются в ряду от MnO до Mn₂O₇ и в ряду соответствующих гидроксидов:

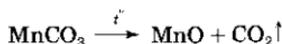


Оксид марганца (II) MnO представляет собой зеленый, нерастворимый в воде порошок. MnO является типичным основным оксидом и взаимодействует с кислотами с образованием солей Mn(II).

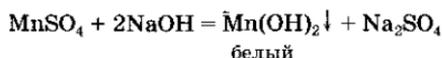
MnO получают при нагревании оксидов марганца в струе водорода:



или прокаливанием MnCO₃

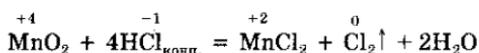


Оксиду марганца (II) соответствует гидроксид Mn(OH)₂, являющийся основанием средней силы. Mn(OH)₂ практически не растворяется в воде, но легко растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей Mn(II). Получают Mn(OH)₂ взаимодействием солей Mn(II) со щелочами:

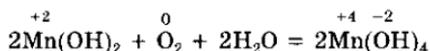


Большинство солей Mn(II) растворимы в воде и имеют розовую окраску иона Mn²⁺. В воде Mn²⁺ образует аквакомплекс [Mn(H₂O)₆]²⁺.

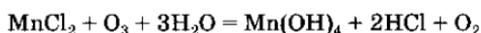
Интересно, что соли Mn(II) образуются также при растворении в кислотах оксида марганца (IV), т.к. соли Mn²⁺ наиболее устойчивы:



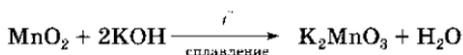
Соединения марганца (II) обладают восстановительными свойствами. Например, белый $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на воздухе постепенно буреет из-за окисления кислородом воздуха:



Соли Mn^{2+} являются *реактивами на озон*: пропитанная раствором MnCl_2 бумага в присутствии озона чернеет за счет окисляющего действия атомарного кислорода, который выделяется по реакции:

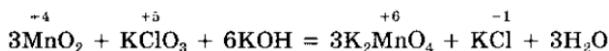


Очень важен *оксид марганца (IV)* MnO_2 , который встречается в природе в виде минерала пиролюзита — основного источника марганца. MnO_2 — твердое устойчивое вещество бурого цвета, обладающее амфотерными (с преимуществом кислотных) свойствами:

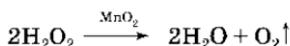
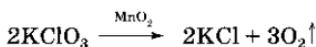


И основные, и кислотные свойства MnO_2 выражены слабо. *Соли Mn (IV)* неустойчивы, как неустойчив и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ — *гидроксид Mn (IV)*. Он также амфотерен, и его формула может быть представлена в двух видах: $\text{Mn}(\text{OH})_4$, H_4MnO_4 (ортомарганцоватистая) и H_2MnO_3 (метамарганцоватистая) кислота.

Оксид марганца (IV) является сильным окислителем — см. его реакции с HCl и H_2SO_4 (выше), но, как соединение с атомом Mn в промежуточной степени окисления, может проявлять и свойства восстановителя, в присутствии более сильного окислителя:

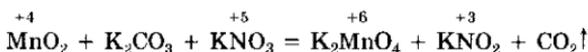


Важнейшей особенностью MnO_2 (как и многих других соединений переходных металлов) является его *каталитическая активность*. Его используют в качестве катализатора в реакциях, протекающих с отщеплением кислорода:

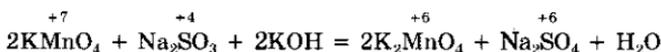


18.4. Манганат и перманганат калия

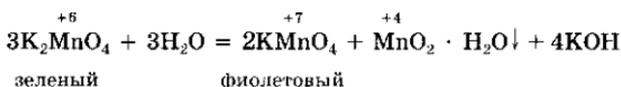
Наиболее характерными соединениями Mn(VI) являются манганаты — соли марганцевой кислоты H_2MnO_4 . Их получают окислением оксида марганца (IV):



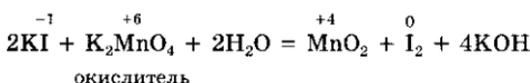
или восстановлением перманганата в щелочной среде:



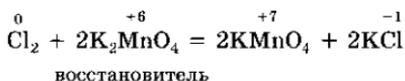
И сама кислота H_2MnO_4 , и ее соли неустойчивы. Например, в XVIII веке раствор манганата калия называли «минеральным хамелеоном»: при стоянии он менял цвет с ярко-зеленого, соответствующего иону MnO_4^{2-} , на фиолетовую (цвет иона MnO_4^-):



Эта реакция демонстрирует двойственность окислительно-восстановительных свойств манганатов. Поскольку атом марганца (VI) в этих соединениях находится в промежуточной степени окисления, то он может как повышать, так и понижать ее. Более характерными для манганата калия (важнейшего из манганатов) являются свойства окислителя:



Более сильные окислители, чем сам K_2MnO_4 , отбирают у него электроны:

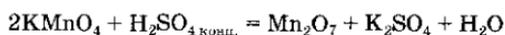


Важнейшими из всех соединений марганца (VII) являются оксид марганца (VII) Mn_2O_7 и перманганат калия KMnO_4 — очень сильные окислители.

Mn_2O_7 (*марганцевый ангидрид*) — единственный не твердый, а жидкий оксид марганца. Эта темно-зеленая маслянистая жидкость настолько неустойчива, что взрывается при простом встряхивании или нагревании выше 55°C :



В неподвижном состоянии при комнатной температуре Mn_2O_7 сравнительно устойчив. Его получают действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:



Сильнейший окислитель, он поджигает любые горючие вещества — при контакте с ним они воспламеняются:

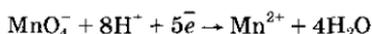


Марганцевому ангидриду Mn_2O_7 соответствует известная только в растворе довольно сильная *марганцовая кислота* — $HMnO_4$. Ее соли (перманганаты) довольно устойчивы. Важнейший из перманганатов — перманганат калия (т.н. «марганцовка»).

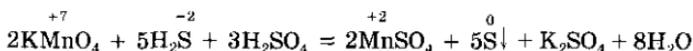
Перманганат калия $KMnO_4$ — черное кристаллическое вещество, растворы которого имеют интенсивно фиолетовую окраску.

$KMnO_4$ является очень сильным окислителем, причем в зависимости от pH среды образуются разные продукты восстановления $KMnO_4$.

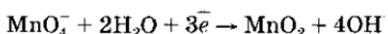
В кислой среде перманганат восстанавливается до солей Mn^{2+} :



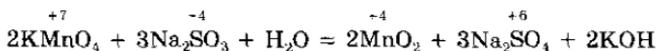
например:



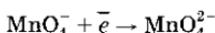
В нейтральной среде восстановление идет обычно до MnO_2 :



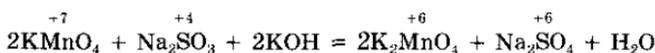
например:



В сильно щелочной среде образуются соли марганцовой кислоты:

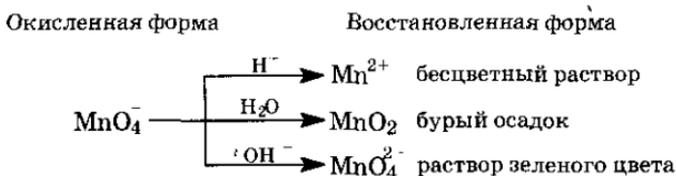


например:



Следовательно, чем выше кислотность среды, тем выше окислительная способность иона MnO_4^- . Это объясняется тем, что ионы H^+ внедряются в анионы MnO_4^- и ослабляют связь между атомами марганца и кислорода, деформируют анионы (поляризу-

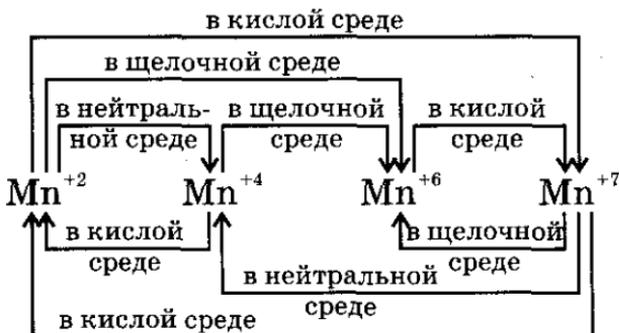
ют) и облегчают тем самым действие восстановителя. Гидроксид-ионы способствуют упрочнению связи Mn-O.



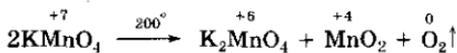
Чтобы правильно определить, какие продукты образуются в окислительно-восстановительных реакциях с участием соединений марганца, следует помнить, что:

- 1) Mn^0 и Mn^{+2} проявляют свойства восстановителей (Mn^0 — всегда, Mn^{+2} — почти всегда);
- 2) Mn^{+7} — всегда окислитель;
- 3) продукты превращения марганца зависят от кислотности среды реакции.

Удобно пользоваться схемой:



При нагревании $KMnO_4$ разлагается:



19

Железо, кобальт, никель. Оксиды железа (II), (II) — (III), (III). Гидроксиды и соли железа (II) и (III). Ферраты, ферриты. Комплексные соединения железа

19.1. Краткая характеристика триады железа

Fe 26	Co 27	Ni 28
Железо	Кобальт	Никель
55,847	58,9332	58,69
$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$

Железо, кобальт и никель находятся в побочной подгруппе VIII группы периодической таблицы. Их свойства весьма близки друг к другу и существенно отличаются от свойств остальных шести элементов подгруппы. Поэтому Fe, Co и Ni объединяют в *семейство железа*, а две другие триады Ru — Rh — Pd и Os — Ir — Pt объединяют в *семейство платиновых металлов*.

Рассмотрим свойства элементов *триады железа*, а затем перейдем к подробному рассмотрению свойств первого элемента триады — железа.

Железо известно человечеству с древнейших времен, причем первые железные предметы были, по-видимому, изготовлены из металла метеоритного происхождения (5–6 тыс. лет до н.э.). Соединения кобальта древние египтяне использовали для окрашивания стекла в синий цвет (около 2000 лет до н.э.). Кобальт был открыт в 1735 г., а никель — в 1751 г.

Природное железо состоит из смеси четырех изотопов: ^{54}Fe (5,8%), ^{56}Fe (91,7%), ^{57}Fe (2,2%) и ^{58}Fe (0,3%). У никеля пять природных изотопов, больше всего ^{58}Ni (67,7%) и ^{60}Ni (26,1%), массовые числа остальных — 61, 62 и 64. У кобальта один природный изотоп ^{59}Co (100%).

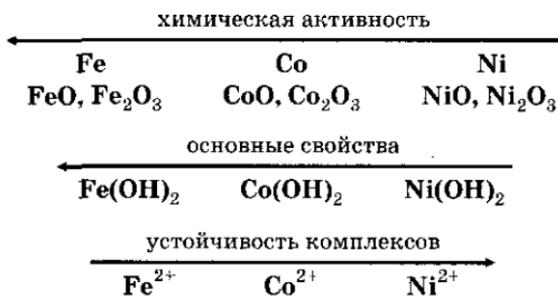
В основном состоянии атомы элементов триады имеют следующее строение внешних слоев электронных оболочек: $3d^6 4s^2$ (Fe), $3d^7 4s^2$ (Co) и $3d^8 4s^2$ (Ni). В образовании химических связей

участвуют 2 электрона внешнего s -уровня (более характерно) и d -электроны предвнешнего d -подуровня (менее характерно).

Для атомов Fe и Co в соединениях характерны степени окисления +2 и +3, для Ni +2. Это объясняется тем, что с ростом заряда ядра притяжение к нему электронов усиливается в ряду Fe — Co — Ni. Это приводит к *стабилизации степени окисления +2 при переходе от Fe к Ni*. Для железа известна степень окисления +6 (K_2FeO_4), которая не проявляется у Co и Ni.

В ряду Fe — Co — Ni вследствие d -сжатия (см. ч. I Глава 5.4) уменьшаются радиусы ионов от 0,092 нм у Fe^{2+} до 0,089 нм у Co^{2+} и 0,083 нм у Ni^{2+} . Поэтому при переходе от Fe (II) к Ni (II) ослабевают основные свойства оксидов и гидроксидов RO и $R(OH)_2$. Устойчивость комплексов (координационное число 6) в том же ряду возрастает.

Химическая активность металлов и их оксидов уменьшается в ряду Fe — Co — Ni.



Очень коротко рассмотрим *физические и химические свойства элементов триады*. Fe, Co и Ni — серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления, прочные и ковкие, все они ферромагнетики. Основные константы элементов триады представлены в Таблице 29.

По химической активности элементы триады железа относятся к металлам средней активности. При нагревании и особенно в измельченном состоянии они довольно энергично взаимодействуют с неметаллами (O₂, S, Cl₂, Br₂, P, Si, B и т.д.).

Разбавленные соляная и серная кислота легко растворяют Fe и Co, при нагревании — Ni (в ряду напряжений металлов Fe, Co, Ni стоят левее водорода). Концентрированная H₂SO₄ и HNO₃ их пассивируют (устойчивость к действию последней в ряду Fe — Co — Ni уменьшается).

Важным свойством элементов триады является способность к образованию карбониллов общей формулы $R(CO)_n$, где $n = 4, 5$.

Таблица 29. Физические свойства железа, кобальта и никеля

Свойства	железо Fe	кобальт Co	никель Ni
Радиус атома, нм	0,123	0,118	0,144
Энергия атомизации, кДж/моль	417,5	428,4	430,1
Плотность, г/см ³	7,9	8,9	8,9
Температура плавления, °С	1536	1495	1455
Температура кипения, °С	2770	2255	2140
Электропроводность (Hg = 1)	10	15	4
Теплопроводность (Hg = 1)	7	8	7

Для всех элементов триады характерно образование комплексов с координационным числом 6. Наиболее типичные лиганды — H₂O, NH₃, CO, OH⁻, CN⁻. Например, Na₄[Fe(CN)₆], [Co(NH₃)₆]Cl₃, [Ni(NH₃)₆]Cl₂. Степень окисления никеля в комплексах всегда +2.

По распространенности в земной коре железо занимает 4-е место после O, Si и Al (4,65 вес. %). Никеля и кобальта значительно меньше (8 · 10⁻³ и 4 · 10⁻³ вес. %). В металлическом состоянии они встречаются в метеоритах. Железные метеориты обычно содержат 90% Fe, 8,5% Ni и 0,5% Co.

Основное количество связанного железа содержится в алюмосиликатах и минералах, перечисленных ниже. Важнейшие минералы кобальта и никеля — кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан (Fe, Ni)₉S₈ и никелин NiAs, входящие в состав полиметаллических руд.

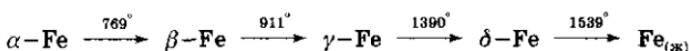
В организме человека содержится около 3 г железа, в основном в составе гемоглобина.

19.2. Железо

19.2.1. Физические свойства

Элементарное железо — серебристо-белый блестящий металл, пластичный и ковкий. Основные физические константы представлены в Таблице 29.

Известны 4 аллотропные модификации железа:



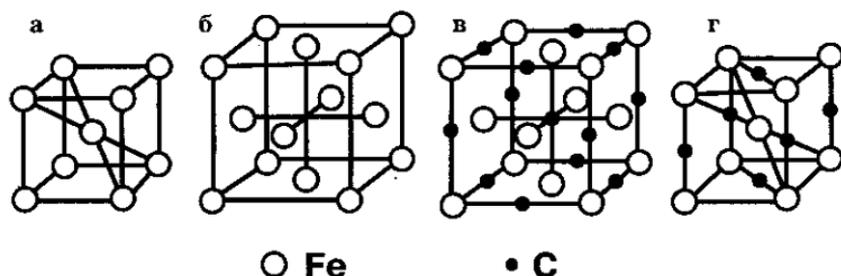


Рис. 35. Кристаллические структуры: а) α -Fe (феррита), б) γ -Fe; в) аустенита; г) мартенсита

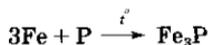
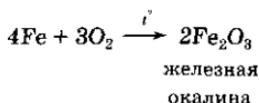
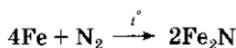
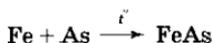
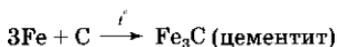
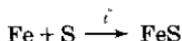
У α - и β -модификаций железа — кубическая объемно-центрированная кристаллическая решетка (но α -Fe — ферромагнетик, а β -Fe — парамагнетик), та же структура и у δ -Fe (с иными параметрами решетки) (рис. 35а). У γ -Fe — гранецентрированная кубическая структура решетки (рис. 35б). Возможность существования железа в разных аллотропных модификациях очень важна с практической точки зрения. Дело в том, что на свойства сплавов железа огромное влияние оказывает количество введенного в сплав углерода, а также равномерность распределения углерода в массе сплава. В α -Fe углерод практически нерастворим. В β -Fe углерод растворяется (до 1,7 вес. %), образуя фазу внедрения — атомы углерода расположены в центре кристаллической ячейки посередине ребер. В жидком железе растворяется до 4 вес. % углерода.

Если сплав железа с углеродом (*сталь*) охлаждать медленно, то сначала получится твердый раствор углерода в γ -железе (*аустенит*). При дальнейшем охлаждении γ -железо превращается в α -железо. Если охлаждение происходит медленно, то образуется смесь α -Fe (*феррита*) и выделившихся кристаллов углерода (графита). При более быстром охлаждении аустенита углерод выделяется в виде карбида Fe_3C . При очень быстром охлаждении (этот процесс называют «*закалкой*» стали) можно получить пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe (*мартенсит*). Это придает стали твердость, одновременно делая ее хрупкой. Затем сталь «*отпускают*» — выдерживают при высокой температуре. При отпуске пересыщенный раствор частично распадается на феррит (α -Fe), мягкий и вязкий, и карбид (Fe_3C). Регулируя соотношение фаз в сплаве, можно регулировать свойства полученной стали.

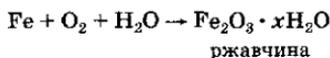
19.2.2. Химические свойства

На валентном слое атома железа 8 электронов. В соединениях железо может проявлять все степени окисления от 0 до +6. Соединения, в которых степень окисления железа равна +8, известны, но крайне неустойчивы. Степень окисления 0 проявляется не только в железе — простом веществе, но в *карбонилах и нитрозилах*, например, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$. Наиболее характерны для железа степени окисления +2 и +3.

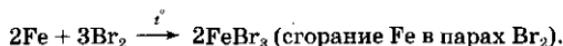
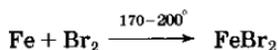
1. Железо — металл средней активности. При нагревании оно реагирует с кислородом, галогенами, азотом, углеродами и другими неметаллами, например:



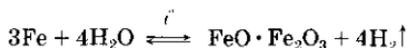
При температуре до 200°C оксидная пленка на поверхности компактного железа предохраняет его от дальнейшего окисления в сухом воздухе. Однако во влажном воздухе поверхность железа покрывается рыхлой пленкой водного оксида железа (III) (т.н. *ржавчина*), и железо окисляется по всей своей массе:



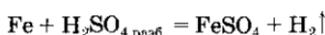
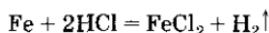
При взаимодействии с галогенами образуются *галогениды железа* (II) или (III) — в зависимости от условий реакции, например:



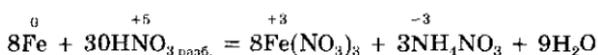
2. В ряду напряжений металлов железо стоит до водорода. Следовательно, Fe вытесняет водород из воды и разбавленных кислот (кроме азотной):



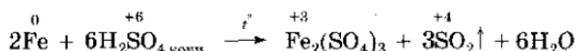
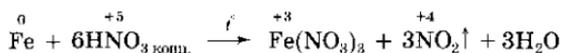
Формулу смешанного оксида железа (II, III) обычно записывают Fe_3O_4 .



При этом образуются соли железа (II). Разбавленная HNO_3 окисляет железо до Fe (III):



Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 при обычной температуре пассивируют железо, но при нагревании эти кислоты растворяют железо:



3. Со щелочами (растворами и расплавами) железо практически не реагирует.
4. С некоторыми металлами и неметаллами железо образует сплавы. Важнейшие из них — сплавы на основе железа и углерода — чугуны и стали, железа с кремнием (ферросилиций), железа с хромом (феррохром) и железа с марганцем (ферромарганец).

Сплавы железа с углеродом разделяют на *чугуны* (более 2% углерода), *стали* (0,2–1,7% углерода) и *мягкое железо* (менее 0,2% C).

Включения нерастворенного углерода (графита) придают чугуну хрупкость. В *сером* (литейном) *чугуне* включения графита расположены в виде прожилок, вдоль которых чугун раскалывается при ударе. В *белом* (передельном) *чугуне* углерод находится в виде цементита (Fe_3C).

Для придания сталям тех или иных свойств в их состав входят кремний, бор, а также другие металлы. Такие стали называют *легируемыми*. Легирующие добавки оказывают большое влияние на механические и физико-химические свойства стали. Легирование хромом, кремнием и алюминием придает стали жаропрочность. Вольфрам и молибден придают стали твердость и жаропрочность, ванадий — ковкость и упругость. Добавки хрома и никеля придают стали устойчивость к коррозии. Бор повышает износостойкость стали и т.д.

Примеси серы, фосфора и азота делают сталь более хрупкой.

19.3. Получение железа и его сплавов

Чистое железо получают восстановлением оксида железа (III) Fe_2O_3 водородом или термическим разложением карбонила железа $[Fe(CO)_5]$. Однако в технике применяют в основном железо, содержащее углерод, — сталь и чугун.

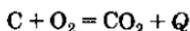
Производство стали включает два этапа:

- 1 — получение чугуна (железа с 3–4% C);
- 2 — удаление из чугуна избытка углерода.

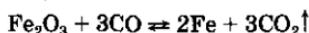
Получение чугуна

Для получения чугуна восстанавливают железную руду (она содержит оксиды железа и пустую породу — SiO_2 и алюмосиликаты) избытком углерода. Чугун выплавляют в доменных печах. В печь загружают руду, углерод (кокс) и флюс — $CaCO_3$, который образует с пустой породой легкоплавкий шлак.

Кокс служит одновременно источником тепла и сырьем для получения восстановителя — оксида углерода (II):

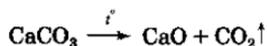


Оксид углерода при высокой температуре восстанавливает оксид железа, например:

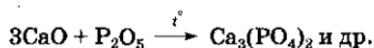
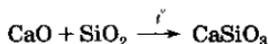


При этом происходят и другие процессы. Железо реагирует с углеродом с образованием карбида железа (III). Кремний, фосфор и сера частично восстанавливаются из соединений. Продукты всех этих побочных реакций растворяются в железе, приводя к образованию чугуна — сплава железа с углеродом, кремнием, серой и некоторыми соединениями.

Для удаления пустой породы в руду вводят флюс — $CaCO_3$ (известняк). При высокой температуре он разлагается:



Образовавшийся оксид кальция реагирует с пустой породой, например:



Расплавленный шлак легче жидкого чугуна, поэтому он всплывает над чугуном. Жидкий чугун и шлак выпускают через отверстия, расположенные на разных уровнях.

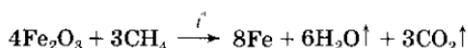
Выплавка стали

Выплавку *стали* из чугуна (т.н. «передел» чугуна) осуществляют двумя способами — мартеновским и конвертерным. Целью «передела» чугуна является окисление примесей (P, Si, S, Mn и др.) и частичное с последующим удалением оксидов.

В *конвертерном* способе расплавленный чугун наливают в специальный аппарат (конвертер) и продувают через металл воздух, обогащенный кислородом. Образующиеся оксиды кремния и фосфора частично реагируют с футеровкой конвертера (она содержит CaO), шлак удаляют.

В *мартеновском* способе чугун плавят в широких (мартеновских) печах. Высокая температура в печи создается факелом горящего газа. Примеси окисляют частично кислородом воздуха, подаваемого в печь для сжигания газа, частично — специально добавляемыми в чугун оксидами железа. Процесс удается интенсифицировать, обогащая воздух кислородом или пропуская через металл кислород.

В последнее время используют прямое восстановление руды смесью CO и H₂, получаемой конверсией природного газа. Суммарный процесс выражается схемой:



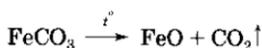
В результате образуется губчатое железо, переплавкой которого получают сталь.

19.4. Оксиды, гидроксиды и соли железа. Ферраты, ферриты. Комплексные соединения железа

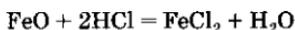
Оксид железа (II) FeO представляет собой порошок черного цвета, который получают восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при 500°C:



или разложением карбоната железа (II):

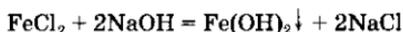


Оксид железа (II) проявляет все свойства основного оксида. В воде он не растворяется, но легко растворяется в кислотах, давая соли железа (II):

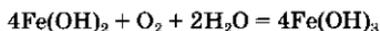


В щелочах FeO не растворяется.

Оксиду железа (II) соответствует гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, также обладающий основными свойствами. Получают гидроксид железа (II) действием раствора щелочи на соли железа (II) в инертной атмосфере:



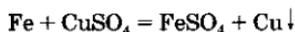
Образующийся белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III) (бурый осадок):



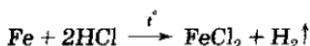
В воде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не растворяется, но хорошо растворяется в минеральных кислотах, образуя соли Fe (II):



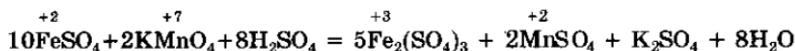
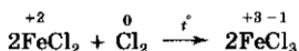
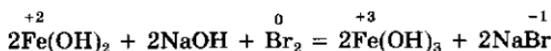
Соли двухвалентного железа получают либо растворением металлического железа в разбавленных кислотах (без доступа воздуха), либо вытеснением железом менее активных металлов из их солей:



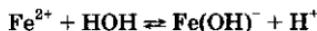
Галогениды железа (II) могут быть получены при пропускании сухого галогеноводорода через нагретый порошок железа:



Все соединения Fe(II) проявляют восстановительные свойства, и потому многие из них неустойчивы (легко переходят в соединения железа в степени окисления +3), например:



Большинство солей, образованных катионом Fe^{2+} и анионами сильных кислот, хорошо растворимы в воде. Их растворы вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию:

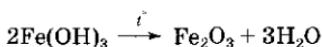


Гидратированный ион Fe^{2+} окрашивает растворы в бледно-зеленый цвет. Безводный Fe^{2+} бесцветен, а соли Fe(II) окрашены различно (в зависимости от природы аниона). Кристаллогидраты обычно тоже бледно-зеленого цвета.

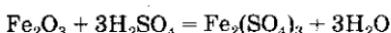
Наиболее важен с практической точки зрения кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (его применяют для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и для изготовления красителей). На воздухе *железный купорос* частично окисляется:



Оксид железа (III) Fe_2O_3 — нерастворимый в воде порошок красно-бурого цвета. Некоторые его разновидности используют как краски («охра», «мумия» и др.). Fe_2O_3 — самое устойчивое природное соединение железа. В лаборатории его получают обезвоживанием соответствующего гидроксида:



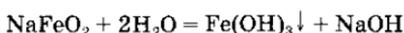
Fe_2O_3 проявляет амфотерные свойства. Он растворяется в кислотах с образованием солей Fe(III) :



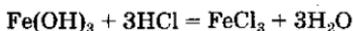
При сплавлении со щелочами и с карбонатами Fe_2O_3 дает **ферриты** MeFeO_2 и $\text{Me(FeO}_2)_2$:



В воде ферриты полностью гидролизуются (это один из способов промышленного получения NaOH):



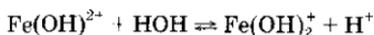
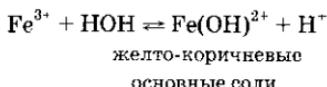
Оксиду железа (III) соответствует гидроксид железа (III) Fe(OH)_3 , красно-бурый нерастворимый порошок. Fe(OH)_3 обладает слабо выраженной амфотерностью с преобладанием основных свойств. В разбавленных кислотах Fe(OH)_3 легко растворяется с образованием солей Fe(III) :



При сплавлении со щелочами (или при кипячении в концентрированных растворах щелочей) Fe(OH)_3 дает ферриты:



Соли Fe (III) обычно получают окислением соответствующих солей Fe (II). В воде большинство из них растворяется, однако при этом они сильно гидролизуются:

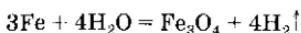


Качественной реакцией на ион Fe³⁺ (почти бесцветный) является реакция с бесцветным же раствором тиоцианата аммония или калия (с тиоцианат-ионом NCS⁻).

Образующийся тиоцианат железа (роданид железа) имеет ярко-красную окраску:

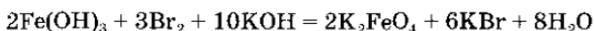


Оксид железа (II)-(III) Fe₂O₃ · FeO или Fe₃O₄ встречается в природе в виде минерала магнетита. Его получают окислением железа водяным паром при температуре ниже 570°C:

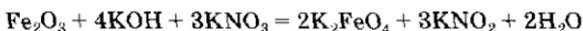


Характерной особенностью Fe₃O₄ является высокая электропроводность, поэтому его используют для изготовления электродов.

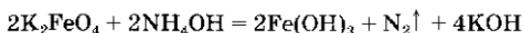
Из производных железа в других степенях окисления интересны **ферраты** — соединения шестивалентного железа, например феррат калия K₂FeO₄, феррат бария BaFeO₄ и др. Это соли *железной кислоты* H₂FeO₄. Сама железная кислота и ее ангидрид FeO₃ не выделены. Ферраты можно получить окислением бромом взвеси Fe(OH)₃ в горячем крепком растворе KOH:



или нагреванием оксида железа (III) с нитратом и гидроксидом калия:



Ферраты являются очень сильными окислителями, например:



Наконец, отметим, что для железа (II) и (III), как и для большинства переходных металлов, характерно образование *комплексов* (к.ч. 6). Например, в водных растворах ионы Fe²⁺ образуют октаэдрические комплексы [Fe(H₂O)₆]²⁺.

Важнейшими из комплексных солей железа являются *гексацианоферрат (II) калия* и *гексацианоферрат (III) калия*.

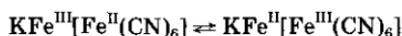
$K_4[Fe(CN)_6]$ (*желтая кровавая соль*) является реактивом для качественного обнаружения ионов Fe^{3+} :



$K_3[Fe(CN)_6]$ — *красная кровавая соль*, она является реактивом для качественного определения ионов Fe^{2+} :



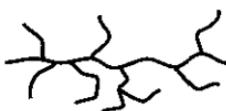
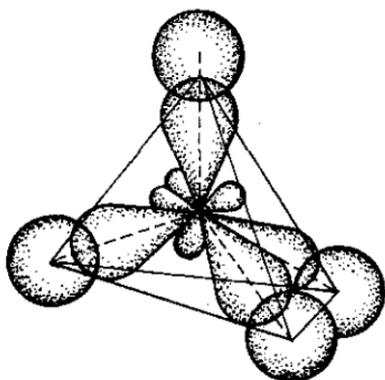
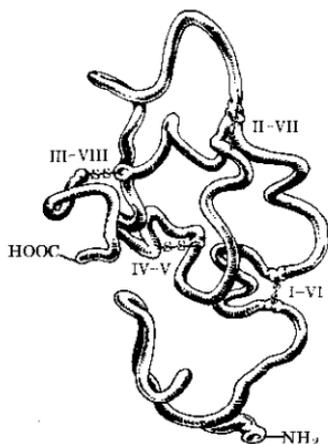
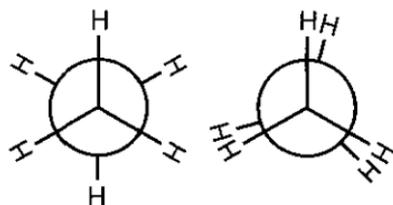
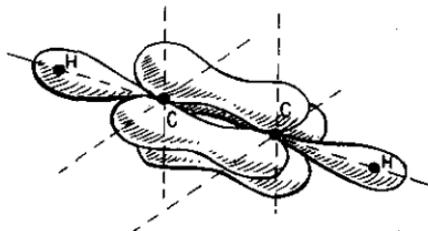
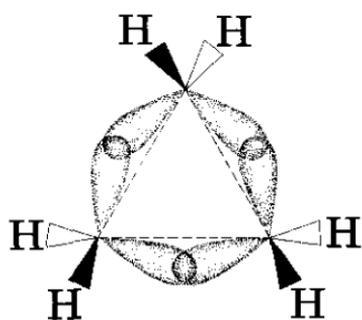
Интересно, что «берлинская лазурь» и «турбуллева синь» — две формы одного и того же вещества, т.к. в растворе устанавливается равновесие:



Из анионных комплексов железа (III) известен также гексагидроксоферрат (III), образующийся при растворении гидроксида железа (III) в щелочах:



Часть III



Органическая химия

1

Понятие об органических веществах

1.1. Вещества неорганические и органические. Состав органических веществ, их особенности. Механизм и особенности реакций органических соединений

Мир неорганических веществ чрезвычайно многообразен, поскольку элементы периодической системы способны взаимодействовать друг с другом в различных сочетаниях и пропорциях. Простые вещества состоят из одного вида атомов и могут существовать в различных аллотропных модификациях. В настоящее время известно более 400 аллотропных модификаций простых веществ. Кроме того, большинство химических элементов имеют несколько изотопов, т.е. ядра их атомов при одинаковом заряде обладают различной массой.

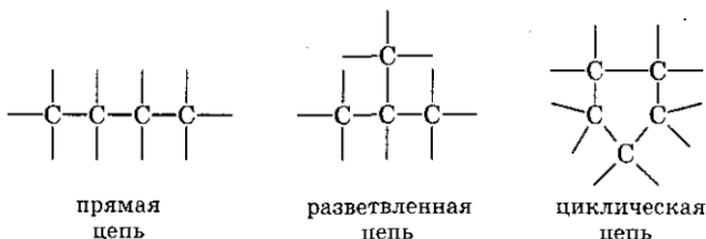
Сложные вещества, образованные комбинацией различных атомов в различных соотношениях, характеризуются еще большим многообразием свойств. Например, водород может образовывать соединения с кислородом в двух формах — H_2O и H_2O_2 , азот — в пяти: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 . В настоящее время неорганических веществ насчитывается несколько сотен тысяч, а органических — несколько миллионов. В чем причина такого кардинального различия? Кроме того, по какому признаку вещества делят на органические и неорганические?

В настоящее время принято считать, что **органическая химия** — это химия углеводородов и их производных.

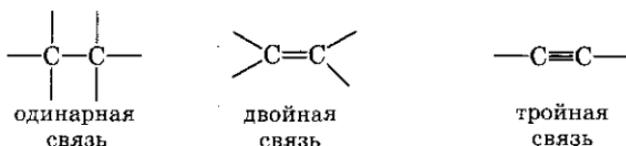
Согласно другому определению, **органическая химия** — это химия соединений углерода. Простейшие соединения углерода, такие, как оксиды углерода, угольная кислота и ее соли, карбиды и некоторые другие, являются предметом неорганической химии.

Причина многообразия соединений углерода — в способности его атомов соединяться между собой с образованием длинных

цепей и циклов, причем соединения могут иметь разветвленные и перекрестные связи:



Связи между атомами углерода — ковалентные неполярные, весьма устойчивые, причем они могут быть как одинарными, так и кратными — двойными или тройными:



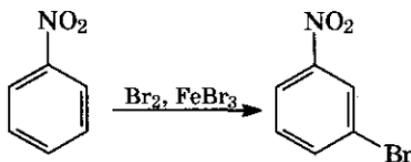
Углерод образует также связи с водородом, кислородом, азотом, серой, фосфором, галогенами и многими другими элементами. Наиболее прочны связи углерода с водородом, близким по электроотрицательности к углероду. Химические связи между углеродами (C—C) или углерода с водородом (C—H) более прочны и (или) менее полярны, а потому более устойчивы (инертны), чем связи водорода с кислородом или азотом (O—H или N—H) (см. Таблицу 30).

Вот почему органических соединений так много, а химические реакции с их участием протекают медленней по сравнению с реакциями неорганическими.

Отметим еще две *особенности органических реакций*. Во-первых, механизм органических реакций довольно сложен (позже мы рассмотрим его подробнее), реакции обычно включают несколько стадий, а помимо основного продукта образуются еще побочные продукты реакции (т.е. одновременно может идти несколько реакций, а соотношение продуктов зависит от того, какая из реакций преобладает в данных условиях). Отсюда — вторая особенность: как правило, для записи органической реакции используют не уравнение, а схему, которая включает исходные вещества, продукты реакции и условия ее протекания (без стехиометрических коэффициентов, например:

Таблица 30. Длина и энергия некоторых ковалентных связей.

Тип связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Разность ЭО по Полингу
C—C	0,154	348	0
C=C	0,133	620	0
C≡C	0,120	810	0
C—N	0,147	290	0,5
C—O	0,143	340	1,0
C—H	0,109	415	0,4
N—O	0,137	200	0,5
H—O	0,096	465	1,4
N—H	0,101	390	0,9
C—C (в ароматическом кольце)	0,139	150 (энергия сопряжения в бензольном кольце)	0



Наконец, следует запомнить, что в органической химии все превращения (т.е. химические реакции) рассматриваются относительно атома (атомов) углерода, участвующих в реакции. С этой точки зрения важнейшими являются следующие типы реакции:

— присоединение:



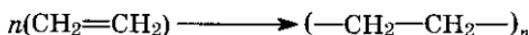
— замещение:



— отщепление (элиминирование):



— полимеризация:



Механизм органических реакций

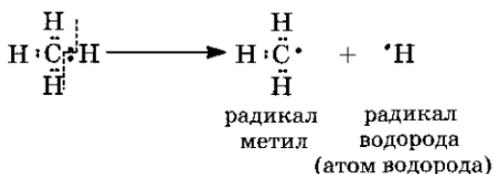
При изучении механизма органической реакции очень важно установить, каким образом и в каком порядке разрываются ковалентные связи в исходных веществах и как образуются новые связи. В зависимости от способа (механизма) разрыва ковалентных связей в реагирующей молекуле все реакции разделяют на две большие группы — радикальные и ионные.

Радикальные реакции идут с таким разрывом ковалентной связи, при котором один из электронов, образовывавших связь, остается у одного фрагмента молекулы, а другой — у другого:



Каждый фрагмент при этом электронейтрален и имеет неспаренный электрон. Такие частицы называют *свободными радикалами*, а процесс их образования — *гомолитическим разрывом связи* («гомо» — одинаковый).

Радикальный механизм характерен для реакций, идущих под действием высокой температуры, света или радиоактивного излучения с разрывом малополярных ковалентных связей (C—C, C—H, N—N), например:



Образующиеся радикалы обычно очень неустойчивы и взаимодействуют с имеющимися в реакционной системе молекулами или радикалами с образованием устойчивых конечных продуктов.

Если при разрыве связи оба прежде общих электрона остаются у одного из фрагментов молекулы, то такой процесс называют *гетеролитическим разрывом* («гетеро» — разный):



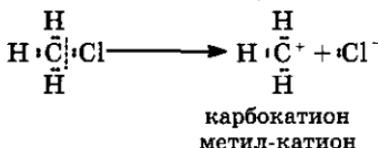
В результате образуются две заряженные частицы (ионы). Их называют *нуклеофилом* и *электрофилом*.

Нуклеофильная частица (нуклеофил) имеет неподеленную пару электронов. Следует отметить, что нуклеофилами являются

не только анионы, но и некоторые электронейтральные молекулы, имеющие неподеленную электронную пару, — это, например, молекула аммиака. Неподеленная пара электронов может быть использована нуклеофилом для образования новой ковалентной связи.

Электрофильная частица (электрофил) имеет вакантную валентную орбиталь. При взаимодействии с частицей, имеющей неподеленную электронную пару, электрофил может предоставить для ее размещения свою свободную орбиталь — за счет этого образуется новая связь. Электрофилом также может быть как ион (катион), так и электронейтральная молекула (например, трифторид бора).

Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют *карбокатионом*, а с отрицательным зарядом на атоме углерода — *карбоанионом*, например:



К гетеролитическому разрыву склонны полярные и легко поляризуемые связи. Проведение реакций в высокополярных растворителях способствует протеканию реакции по ионному механизму. Существенное отличие органических ионов от неорганических заключается в том, что, в отличие от последних, органические ионы не присутствуют в растворе постоянно, а возникают только в момент реакции.

1.2. Теория химического строения органических соединений

Исторически главной проблемой исследователей органической химии было огромное разнообразие органических соединений при относительно небольшом числе видов атомов, их образующих. С другой стороны, было известно множество случаев,

когда соединения с одинаковой брутто-формулой (содержащие одинаковое количество одинаковых атомов) проявляли совершенно разные свойства. Именно эти проблемы послужили основным толчком к развитию современной теории строения химических соединений. Одним из первых шагов в построении этой теории была теория химического строения русского ученого А.М.Бутлерова, которую он предложил на Международном съезде естествоиспытателей в 1861 году. Основные положения этой теории таковы:

1. В молекулах атомы соединены друг с другом в определенном порядке, в соответствии с их валентностью, и этот порядок называется *химическим строением*.
2. Химические и физические свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав молекулы, но и от ее химического строения.
3. Химическое строение молекулы вещества может быть установлено на основе изучения его свойств.

В настоящее время эти положения кажутся очевидными, но тогда они были поистине революционными, и теория строения Бутлерова сыграла огромную роль в развитии органической химии. Так, она легко объясняет факт существования соединений с одинаковой брутто-формулой, но разными свойствами (такие вещества называются *изомерами*) — эти вещества просто имеют разную структуру молекулы. Важным этапом в создании теории органической химии было предположение немецкого ученого Гофмана о том, что углерод в органических соединениях всегда проявляет валентность четыре. Совместное использование этих теорий позволяет объяснить многообразие органических соединений и их свойства. Именно на основе теории строения разработана классификация и номенклатура органических соединений.

1.3. Классификация и номенклатура органических соединений. Изомерия

1.3.1. Классификация

Для классификации огромного разнообразия органических соединений в их структуре принято выделять *углеродный скелет* (его считают главной частью молекулы) и *функциональные группы* (ими в значительной степени обуславливаются свойства различных классов соединений).

Углеродным скелетом называют последовательность связанных между собой атомов углерода (и, в некоторых случаях, других атомов) в молекуле.

Функциональные группы — это все атомы или группы атомов, которые связаны с углеродным скелетом, за исключением атомов водорода.

В зависимости от природы цепочки углеродных атомов (т.е. от типа углеродного скелета) все органические соединения можно разделить на ациклические и циклические.

Молекулы *ациклических* (алифатических) соединений представляют собой разомкнутые углеводородные цепи и, в свою очередь, подразделяются на предельные и непредельные (содержащие кратные, т.е. ненасыщенные, связи).

Среди *циклических* соединений обычно выделяют *карбоциклические* (их молекулы содержат кольца из углеродных атомов) и *гетероциклические* (помимо атомов углерода имеют в цикле атомы других элементов — кислорода, серы, азота и т.д.).

Наконец, *карбоциклические* соединения подразделяют на *алициклические* (предельные и непредельные), похожие по свойствам на алифатические, и *ароматические* (их молекулы содержат бензольное кольцо — одно или несколько).

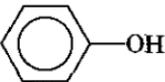
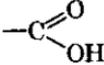
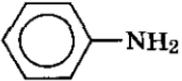
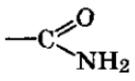
Рассмотренную классификацию можно представить в виде схемы:



Атомы, входящие в состав углеродного скелета, подразделяют в соответствии с количеством связанных с ними других атомов углерода. Различают *первичные* (связанные с одним атомом углерода), *вторичные* (с двумя), *третичные* (с тремя) и *четвертичные* (с четырьмя) атомы углерода.

В зависимости от природы функциональных групп все органические соединения подразделяют на классы, важнейшие из кото-

Таблица 31. Некоторые классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Пример
-OH	Гидроксил	Спирты	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы	 фенол
	Карбонил	Альдегиды	$CH_3-C(=O)H$ уксусный альдегид
		Кетоны	$CH_3-C(=O)CH_3$ ацетон
	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$CH_3-C(=O)OH$ уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитросоединения	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	 анилин
	Амидогруппа	Амиды кислот	$CH_3-C(=O)NH_2$ амид уксусной кислоты
-F, -Cl, -Br, -I	Галогены	Галогенопроизводные	CH_3Cl хлористый метил

рых представлены в Таблице 31. В этом способе классификации любое органическое соединение рассматривают как углеводород, в котором один или несколько атомов водорода замещены на функциональные группы.

Если в составе молекулы присутствуют несколько функциональных групп, то такое соединение называют *полифункциональным*.

1.4.2. Гомологический ряд

Соединения, относящиеся к одному классу и отличающиеся друг от друга на целое число групп $-\text{CH}_2-$, называют *гомологами*, а совокупность таких соединений называют *гомологическим рядом*. Группу $-\text{CH}_2-$ называют *гомологической разностью*.

1.4.3. Номенклатура

Номенклатура определяет правила составления названий соединения, которое должно отражать состав и строение его молекулы.

В настоящее время в химии используются несколько видов номенклатуры: *международная систематическая номенклатура ИЮПАК* (IUPAC — международный союз теоретической и прикладной химии) и исторически сложившиеся *рациональная* и *тривиальная* номенклатуры. Предпочтительным является использование номенклатуры ИЮПАК, так как по названию соединения в этом случае можно всегда точно определить структуру его молекулы и наоборот. Эта номенклатура относится к *заместительному* типу, то есть любое органическое соединение рассматривается как некая *основа*, имеющая *заместители*.

Для построения названия в номенклатуре ИЮПАК нужно знать следующие понятия.

Характеристическая группа — функциональная группа, которая определяет тип соединения. Характеристическая группа вместе с содержащей ее углеродной цепью и образует *основу*. В Таблице 32 приведены названия основных характеристических групп в порядке убывания их *старшинства*. Если в молекуле несколько характеристических групп, то в название основы включается старшая из них. Название характеристической группы включается в название основы в виде *суффикса* или *префикса*.

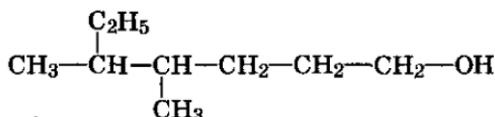
Родона начальная структура — самая длинная неразветвленная углеводородная цепь, в которую включена старшая из характеристических групп.

Таблица 32. Префиксы и суффиксы для обозначения некоторых характеристических групп

Характеристическая группа	Префикс	Суффикс
$-(C)OON^1$	—	-овая кислота
$-COOH$	карбокси-	-карбоновая кислота
$-SO_3H$	сульфо-	-сульфо кислота
$-(C)H=O$	оксо-	-аль
$-CH=O$	формил-	-карбальдегид
$\begin{array}{l} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	оксо-	-он
$-OH$	гидрокси-	-ол
$-SH$	меркапто-	-тиол
$-NH_2$	амино-	-амин
$-NO_2$	нитро-	—
$-OR$	алкокси-	—
$-F, -Cl, -Br, -I$	фтор-, хлор-, бром-, иод-	—
$(-Hal)$	(галоген-)	—

1 Атом углерода, заключенный в скобки, входит в состав главной углеродной цепи.

Внимание! Следует быть осторожным в выборе главной цепи. Так, в следующем соединении



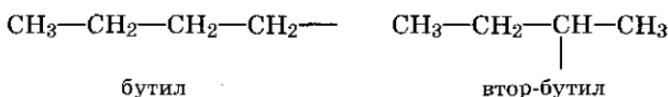
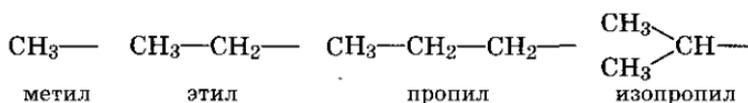
в главной цепи 7 атомов углерода (она заканчивается группой C_2H_5), а не 6, как часто ошибочно указывают.

Заместитель — любой атом или группа атомов, замещающая атом водорода в родоначальной структуре.

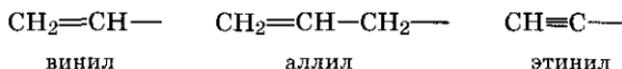
Итак, для определения названия соединения в номенклатуре ИЮПАК необходимо определить главную цепь в молекуле и про-

нумеровать атомы углерода в ней. Эти номера будут определять положение заместителей. Нумерация начинается от концевго атома главной цепи, ближайшего к характеристической группе. Если возможны разные варианты нумерации (например, в случае циклических соединений), то нумеровать нужно так, чтобы заместители в цепи имели минимальный номер. Если и при этом возможны варианты, то необходимо, чтобы минимальный номер имела кратная связь (если она есть) или (при ее отсутствии) старший заместитель. Порядок старшинства заместителей таков же, как и для характеристических групп. Следует иметь в виду, что во многих случаях для простых родоначальных структур номенклатура ИЮПАК рекомендует использовать исторически сложившиеся тривиальные названия (уксусная кислота, бензол, анилин и т.п.). То же относится и к небольшим углеводородным заместителям (радикалам, **не путать** со свободными радикалами!), названия которых необходимо знать.

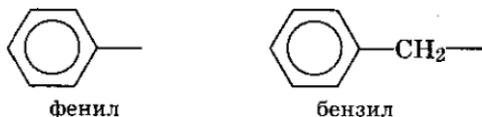
Предельные углеводородные радикалы

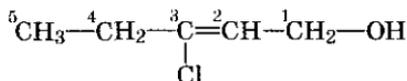


Непредельные углеводородные радикалы



Ароматические углеводородные радикалы

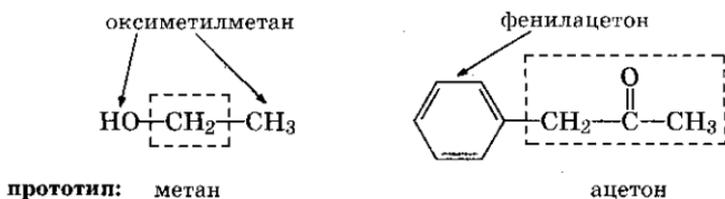




1. Родоначальную структуру составляет последовательность пяти атомов углерода, и она включает в качестве характеристической группы гидроксил (он старше хлора). Нумерация идет от атома углерода, к которому присоединен гидроксил.
2. Поскольку атомов в цепи 5, то корень будет *пент*.
3. Поскольку цепь содержит двойную связь у второго атома углерода, то первый суффикс будет *-ен-2*.
4. Вторым суффиксом будет, очевидно, *-ол-1*.
5. В молекуле имеется единственный заместитель — атом хлора при третьем атоме углерода. Соответственно, в названии будет приставка *3-хлор*.
6. Итак, название соединения *3-хлорпентен-2-ол-1*.

Остановимся теперь кратко на других упомянутых нами номенклатурах. *Тривиальная номенклатура* — это просто набор исторически сложившихся названий соединений (мы уже приводили несколько примеров). Она удобна для самых простых соединений и даже используется в их случае в номенклатуре ИЮПАК. Однако для сложных соединений ее непригодность очевидна.

Рациональная номенклатура в принципе подобна ИЮПАК, так как тоже построена по заместительному принципу. Но здесь в качестве основы (*прототипа*) берется простейший фрагмент структуры, который рассматривается как простое соединение (чтобы ему можно было дать тривиальное название), в котором ряд атомов водорода заменен на радикалы или функциональные группы, например



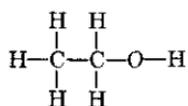
Главным недостатком рациональной номенклатуры является то, что в случае сложных соединений выбор прототипа неоднозначен, что приводит к появлению разных названий для одинаковых структур, что невозможно при правильном использовании номенклатуры ИЮПАК. Так, приведенное выше соединение фенилацетон может быть также названо ацетилфенилметаном.

1.4.4. Изомерия органических соединений

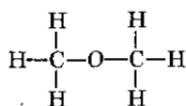
Свойства органических соединений зависят не только от их состава (брутто-формулы), но и от порядка соединения атомов в молекуле. Например, брутто-формулу C_2H_6O имеют молекулы двух совершенно разных соединений — этилового спирта (жидкость, $t_{кип.} = 78,3^{\circ}C$) и диметилового эфира (газ, $t_{кип.} = -23,6^{\circ}C$).

Вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, называют изомерами, а само явление — *изомерией*¹.

В приведенном примере этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры. Их структурные формулы таковы:



этиловый спирт



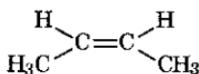
диметиловый эфир

Количество возможных изомеров резко возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Например, молекулярной формуле $C_{10}H_{22}$ соответствуют 75 изомеров, $C_{13}H_{28}$ — 802, а у $C_{20}H_{42}$ возможно наличие 366319 изомеров.

Различают два основных класса изомеров — пространственные и структурные.

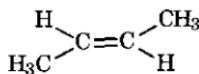
Пространственная изомерия возникает в результате различного расположения отдельных частей молекулы в пространстве (геометрические изомеры) или благодаря наличию в молекуле асимметрического центра — атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями (*оптические изомеры*).

Геометрическая изометрия характерна для молекул, содержащих двойную связь или цикл и разные заместители у атомов углерода по разные стороны от плоскости двойной связи или цикла. Изменение ориентации заместителей в этих случаях требует разрыва связей (в случае двойной связи должен произойти разрыв π -связи), например:



цис-бутен-2

(заместители с одной стороны плоской молекулы)



транс-бутен-2

(заместители с двух сторон плоской молекулы)

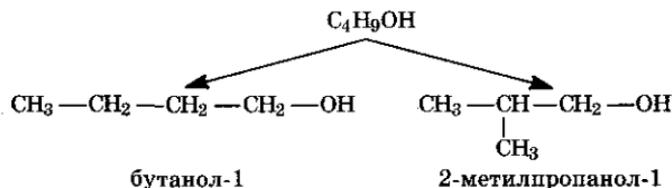
1 От греч. «изомерос» — состоящий из равных частей.

Оптические изомеры — это молекулы, зеркальные отражения которых не совместимы друг с другом (они отличаются, как правая рука от левой).

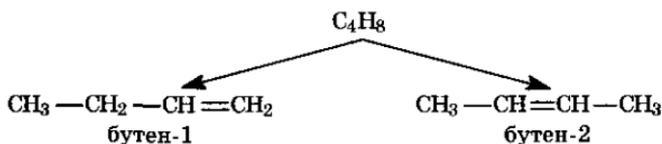
Структурными называют изомеры, имеющие разные структурные формулы (порядок соединения атомов в молекуле). Это может быть изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи, заместителя и т.д. Различные виды изомерии представлены ниже. Их объединяет главное — как структурные, так и пространственные изомеры отличаются физическими и химическими свойствами.

Виды изомерии

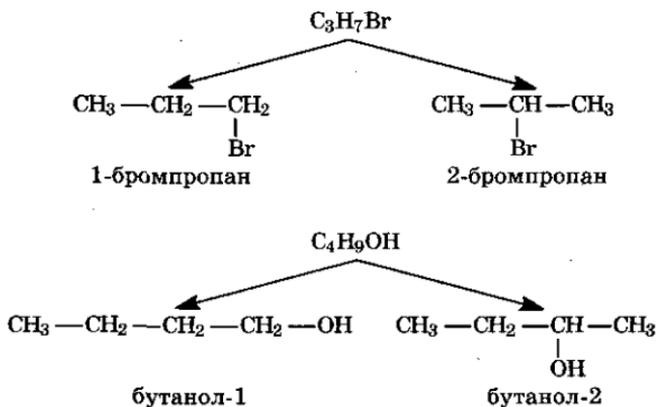
1. Изомерия цепи углеродных атомов



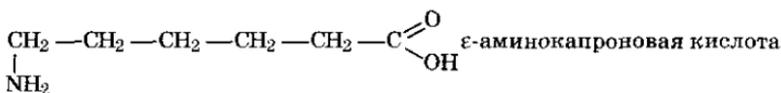
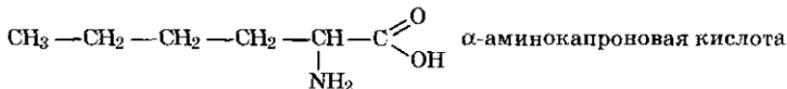
2. Изомерия положения кратной связи



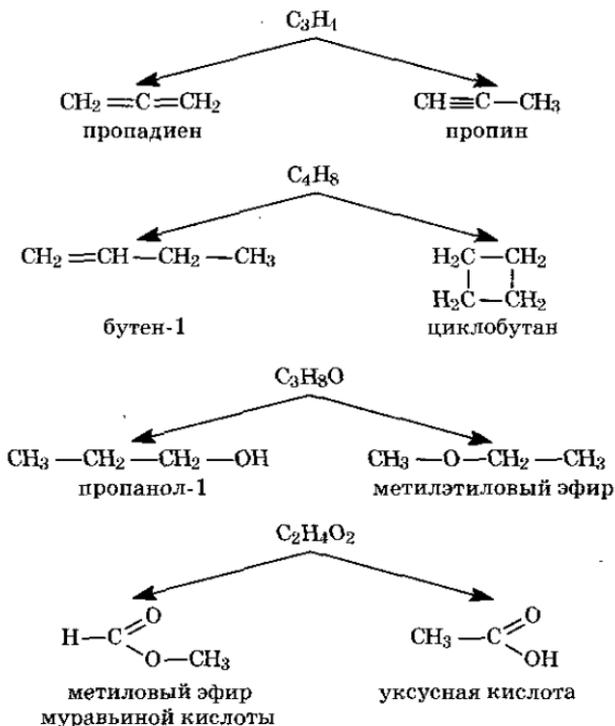
3. Изомерия положения заместителей в углеродной цепи



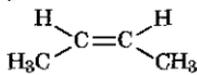
4. Изомерия взаимного положения функциональных групп



5. Изомерия веществ, принадлежащих к разным гомологическим рядам

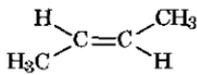


6. Пространственная изомерия



цис-бутен-2

(заместители с одной стороны плоской молекулы)



транс-бутен-2

(заместители с двух сторон плоской молекулы)

2

Углеводороды

Углеводороды — это органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода. Углеводороды, не содержащие кратных связей в скелете молекул, называют *насыщенными* (предельными) углеводородами. Соответственно углеводороды, в углеродном скелете молекул которых содержатся кратные (двойные или тройные) связи, называют *ненасыщенными* (непредельными).

2.1. Насыщенные углеводороды

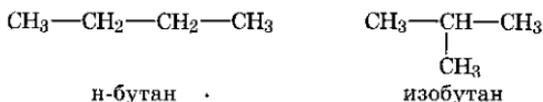
В зависимости от строения углеродного скелета насыщенные углеводороды подразделяют на две большие группы — *алифатические* (алканы) с открытой (незамкнутой) углеродной цепью и *циклические* — с замкнутой углеродной цепью. Рассмотрим подробнее эти группы соединений.

2.1.2. Алканы

Алканы — это предельные алифатические углеводороды. Общая формула представителей гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Первым и простейшим представителем гомологического ряда алканов является метан CH_4 , все последующие члены ряда отличаются от него на целое число метиленовых групп $-CH_2-$ (так называемая гомологическая разность).

Первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют исторически сложившиеся (и закрепленные правилами ИЮПАК) названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан и C_4H_{10} — бутан. Все следующие гомологи имеют название, корень которого производится от греческого или латинского названия соответствующего числительного с суффиксом -ан. Например, C_8H_{18} — октан, $C_{10}H_{22}$ — декан и т.д.

Перед названиями алканов, имеющих неразветвленный углеродный скелет, ставят букву *n*- (от слова «нормальный»), например, *n*-гептан. Начиная с бутана, в ряду алканов возможно существование изомеров, имеющих разветвленную цепь. Бутан может иметь два структурных изомера: бутан и изобутан (2-метилпропан по номенклатуре ИЮПАК):



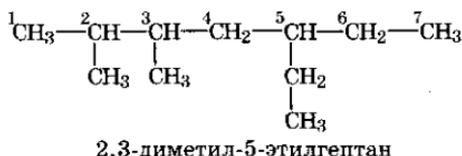
С увеличением количества атомов углерода растет число возможных вариантов (структурных изомеров). Если в молекулах линейных алканов присутствуют только *первичные* (концевые) и *вторичные* (стоящие внутри цепи) атомы углерода, то в разветвленных структурах возможно наличие *третичных* и *четвертичных* атомов углерода.

Отрыв атома водорода от молекулы алкана превращает ее в *алкильный радикал*. Название углеводородного (алкильного) радикала то же, что у соответствующего алкана, но вместо суффикса *-ан* прибавляется суффикс *-ил*: метан — метил, этан — этил и т.д. В общем случае алкильные радикалы обычно обозначают символом *R*-. Следует подчеркнуть, что словом «радикал» обозначают и реально существующую частицу, участвующую в радикальных реакциях, и часть молекулы в названии или написании. Эти понятия не следует путать. Некоторые радикалы имеют тривиальные названия с приставкой *изо-*, которая означает, что радикал образовался при отрыве водорода от внутреннего, а не конечного атома углерода. Радикалы, образованные при отрыве от молекулы алкана двух атомов H (так называемые *двухвалентные* радикалы) имеют суффикс *-илиден* (если атомы водорода оторваны от одного атома углерода) или *-илен* (если от разных). Исключение — радикал метилен ($\text{CH}_2=$).

Для разветвленных алканов принята следующая схема построения названия.

1. Разветвленный алкан рассматривают как производное нормального алкана, в котором один (или несколько) атомов водорода замещены на углеводородные радикалы (атомы или группы атомов, соединенные с углеродом основной цепи, называют *заместителями*).
2. Выбирают главную (самую длинную) углеродную цепь — она составляет основу названия.

3. Нумеруют атомы главной цепи с того конца, ближе к которому находится заместитель. Если заместителей несколько, то сумма номеров замещенных атомов должна быть наименьшей.
4. Перед основной указывают номер атома углерода, с которым соединен заместитель. Номера атомов углерода, соединенные с одинаковыми заместителями, перечисляют через запятую. Например:



Физические свойства алканов

В нормальных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов — газы, соединения от C_5 до C_{15} (от пентана до пентадекана) — жидкости, и от C_{16} (гексадекан) и выше — твердые вещества. С увеличением длины углеводородных цепей (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду алканов постепенно повышаются температуры кипения, плавления, вязкость и относительные плотности алканов. При одинаковом числе атомов в молекуле разветвленные алканы имеют более низкие температуры кипения и более высокие температуры плавления, чем изомеры с неразветвленной цепью (нормальные алканы).

Плотности всех алканов меньше единицы (они все легче воды, практически не растворяются в ней, но хорошо растворимы в эфире и других неполярных органических растворителях).

Строение алканов.

В разделе 6.4 ч. I мы подробно рассмотрели строение молекулы простейшего алкана — метана. Молекула имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. Он образует четыре σ -связи с четырьмя атомами водорода, находящимися в углах пирамиды. Угол между связями C—H составляет $109^\circ 28'$ (рис. 13).

В молекулах всех следующих за метаном членов ряда алканов каждый атом углерода соединен либо с атомами водорода, либо с атомами углерода σ -связями, которые образованы за счет перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода с орбиталями других атомов углерода (C—C связь) или с орбиталями атомов других элементов.

Так как все атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (угол между орбиталями $109^{\circ}28'$), то атомы углерода в основной цепи соединяются следующим образом:



Расстояние между соседними атомами углерода (их ядрами) составляет 0,154 нм — это длина связи С—С. Валентный угол между связями — $109^{\circ}28'$.

Расстояния между атомами, расположенными в цепи «через один», т.е. расстояние C_1-C_3 , C_3-C_5 и т.д. составляет 0,251 нм.

Изомерия алканов. Конформации

Атомы углерода, образующие углеродный скелет алканов, соединены между собой только σ -связями. Это означает, что область максимальной электронной плотности сосредоточена в пространстве между ядрами и расположена симметрично относительно прямой, соединяющей центры атомов углерода (узловая плоскость отсутствует). Поэтому вращение атома углерода вокруг связи С—С не сопровождается разрывом связей — степень перекрывания орбиталей при вращении не изменяется и σ -связь не нарушается.

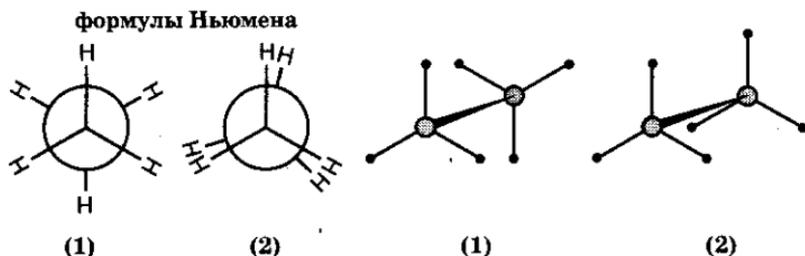
В результате углеводородный скелет алканов может принимать самые разные пространственные формы без изменения длин связей и углов между ними.



Разные пространственные формы одной молекулы, образующиеся при вращении групп атомов вокруг σ -связей, называют *конформациями* (рис. 36).

Переход от одной конформации к другой осуществляется за счет теплового движения. Дело в том, что, хотя конформации различаются по энергии, это различие невелико (около 12–15 кДж/моль между разными конформациями). Наиболее устойчивы такие конформации алканов, в которых атомы расположены возможно более далеко друг от друга (из-за отталкивания электронных оболочек). На примере молекулы этана хорошо видно,

что среди бесконечного множества конформаций (*поворотных изомеров*) существует два предельных случая — т.н. *заторможенная* (1) и *заслоненная* (2) конформации:



Для молекулы этана разница в энергиях этих конформаций составляет всего 3 ккал/моль (хотя одна из них — заторможенная — наиболее энергетически выгодна, а другая — заслоненная — наименее). Однако наличие крупных заместителей может создавать реальные ограничения вращения вокруг простой С—С связи.

Для изображения конформаций часто используют весьма наглядные пространственные формулы — *формулы Ньюмена*.

Следует различать понятия конформация и конфигурация. Переход молекулы из одной конфигурации в другую требует разрыва химических связей.

Из всех видов изомерии для алканов наиболее характерны два — изомерия углеродного скелета (это основной вид изомерии для алканов) и оптическая изомерия.

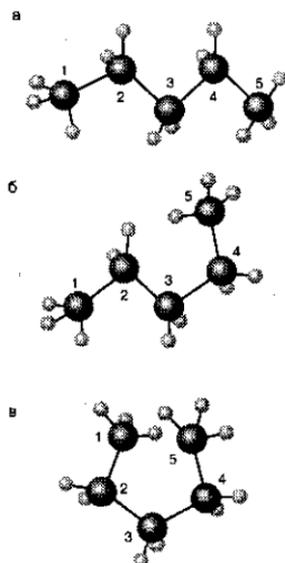


Рис.36. Разные конформации молекул пентана.

Химические свойства

Химическая активность алканов по сравнению с другими классами органических соединений невелика (поэтому их назвали *парафинами* — от лат. «лишенные средств»). Известный русский химик М.И.Коновалов (1858–1906 г.г.) даже называл алканы «химическими мертвецами» за их пассивность.

Низкая реакционная способность алканов объясняется прочностью и малой полярностью имеющихся в их молекулах связей С—С и С—Н.

Поэтому алканы вступают обычно в реакции, которые идут с гомолитическим разрывом связей. К ионным реагентам алканы обычно устойчивы. В нормальных условиях алканы обычно не взаимодействуют ни с концентрированными кислотами (азотной, серной и т. д.), ни с расплавленными или концентрированными щелочами, ни с обычными окислителями (такими, как перманганат калия), ни со щелочными металлами (поэтому последние хранят в керосине). К реакциям присоединения алканы тоже не способны (нет кратных связей).

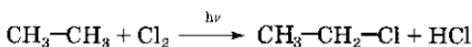
Следовательно, для алканов возможен гомолитический разрыв связей, ведущий к: 1) замещению атомов водорода; 2) расщеплению углеродного скелета (*крекинг*); 3) частичному окислению или сгоранию.

Реакции радикального замещения

Наиболее характерными для алканов являются реакции, проходящие по механизму *радикального замещения*, который обычно обозначают S_R (от англ. substitution radicalic). При этом в первую очередь замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода (в порядке возрастания энергии связи атома Н с третичным, вторичным и первичным атомом углерода).

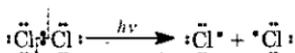
1. Взаимодействие алканов с галогенами (*реакции галогенирования*).

Фтор реагирует с алканами весьма энергично, с разрывом всех С-С и С-Н связей и образованием CF_4 и HF. Реакция сопровождается взрывом и практического значения не имеет. Иод с алканами не реагирует. Реакции с бромом и хлором идут либо при освещении, либо при сильном нагревании, т.к. в реакцию с алканами способны вступать только атомы, а не молекулы хлора или брома. Нагревание или освещение создает условия для предварительного разрыва молекулы галогена. Образующиеся атомы галогенов *инициируют* цепную реакцию, которая приводит к образованию галогензамещенных алканов, например:

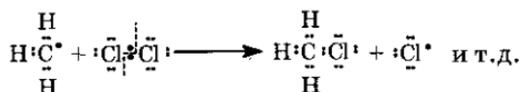
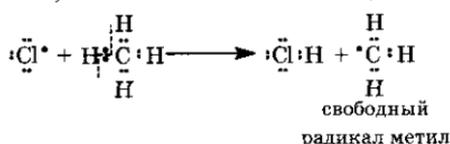


Образование галогенопроизводных алканов идет по *свободно-радикальному механизму*, который включает три основные стадии (рассмотрим на примере метана):

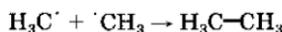
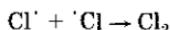
— *иницирование*:



— *рост цепи:*



— *обрыв цепи* (гибель ведущего цепь свободного радикала), например:

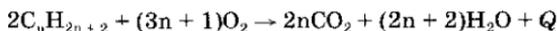


Обрыв цепи может быть вызван также взаимодействием активных частиц со стенками реакционного сосуда и (или) с молекулами ингибитора.

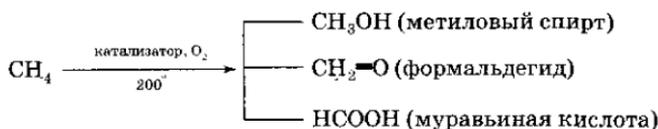
В результате может образовываться смесь галогенопроизводных метана (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4).

2. *Окисление алканов кислородом воздуха.* Эти реакции можно рассматривать как частный случай *реакций окисления* — реакций, в которых под действием окисляющего агента вещество соединяется с кислородом (или другим электроотрицательным элементом) или теряет водород (в виде воды или молекулярного водорода).

Реакция окисления начинается с отрыва атома водорода молекулой кислорода (при поджигании или под действием электрического разряда) и далее идет как разветвленная цепная реакция. Процесс сопровождается выделением большого количества тепла и разрывом С—Н и С—С связей. Реакция может протекать как горение или идет со взрывом; в результате полного сгорания алкана образуются CO_2 и H_2O :

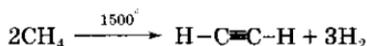


В нормальных условиях реакция не идет. При мягком окислении алканов (например, метана) в присутствии катализаторов могут быть получены спирты, альдегиды или кислоты, например:

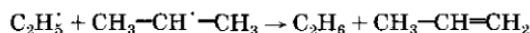
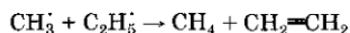
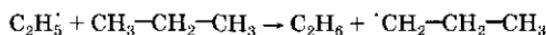
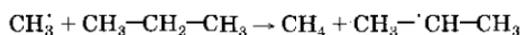
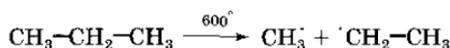


3. *Крекинг* (неполное разложение). Крекинг идет при нагревании и в присутствии катализаторов.

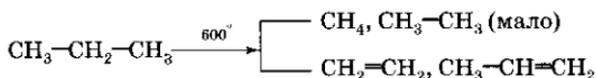
Если метан пропускать через нагретую зону очень быстро, а затем резко охладить водой, то в результате образуется ацетилен:



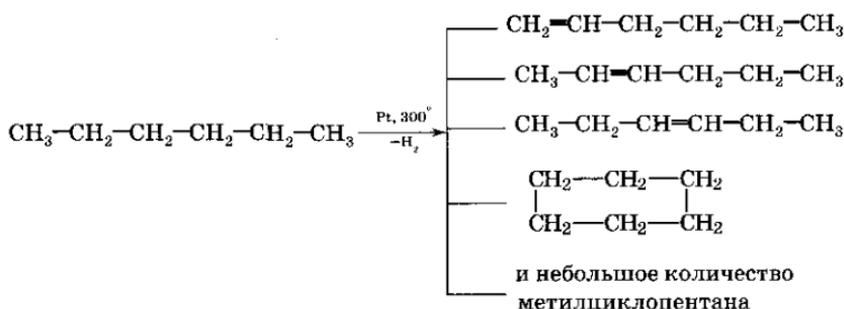
Крекинг гомологов метана проводят при более низкой температуре. Это также радикальная реакция, которая приводит к разрыву С-С связей и образованию смеси алканов и алкенов меньшей молекулярной массы, например:



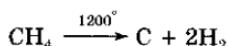
В общем виде:



4. При нагревании алканов до 300–350°C (крекинг еще не идет) в присутствии катализатора (Pt или Ni) идет реакция *дегидрирования* (отщепления молекулярного водорода):

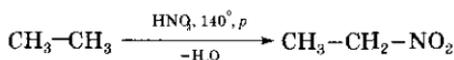


5. Сильное нагревание алканов (выше 1000°C) приводит к *пиролизу* — полному разложению на углерод и водород:



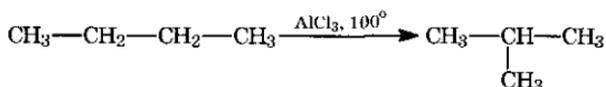
6. Нитрование (реакция Коновалова)

При нагревании алканов с разбавленной азотной кислотой под небольшим давлением идет *реакция нитрования* — реакция радикального замещения атома водорода на нитрогруппу:



7. Изомеризация

Нормальные алканы при определенных условиях способны превращаться в алканы с разветвленной цепью:

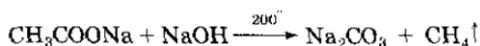


Получение алканов

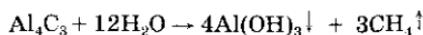
Основными природными источниками алканов являются нефть и природный газ, который в основном состоит из метана (60–95%) с примесями этана и пропана. Различные фракции нефти содержат алканы от C_5H_{12} до $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, которые выделяют из «сырой» нефти путем фракционной перегонки. Состав (соотношение компонентов) природного газа и нефти в значительной степени зависит от месторождения.

Рассмотрим возможности *синтеза алканов* из других соединений (на примере метана).

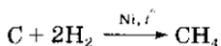
1. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами:



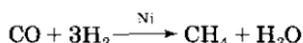
2. Гидролиз карбида алюминия (лабораторный способ получения метана):



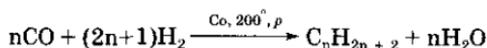
3. Взаимодействие углерода с водородом при нагревании в присутствии катализатора:



4. Синтез на основе синтез-газа:



Для получения *технического бензина* (смеси углеводородов, содержащих 6–10 атомов углерода), эту реакцию проводят в присутствии соединений кобальта при повышенном давлении; ее можно выразить схемой:

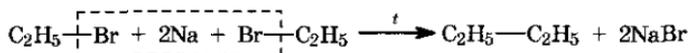


5. Гидрирование непредельных углеводородов (катализатор — Ni, Pd) при нагревании:



Гидрированием называют реакцию присоединения водорода к кратной связи или ароматическому ядру.

6. Реакция Вюрца (1855 г.) — нагревание моногалогензамещенных алканов с металлическим натрием. Этим способом удобно получать симметричные алканы:



Применение алканов

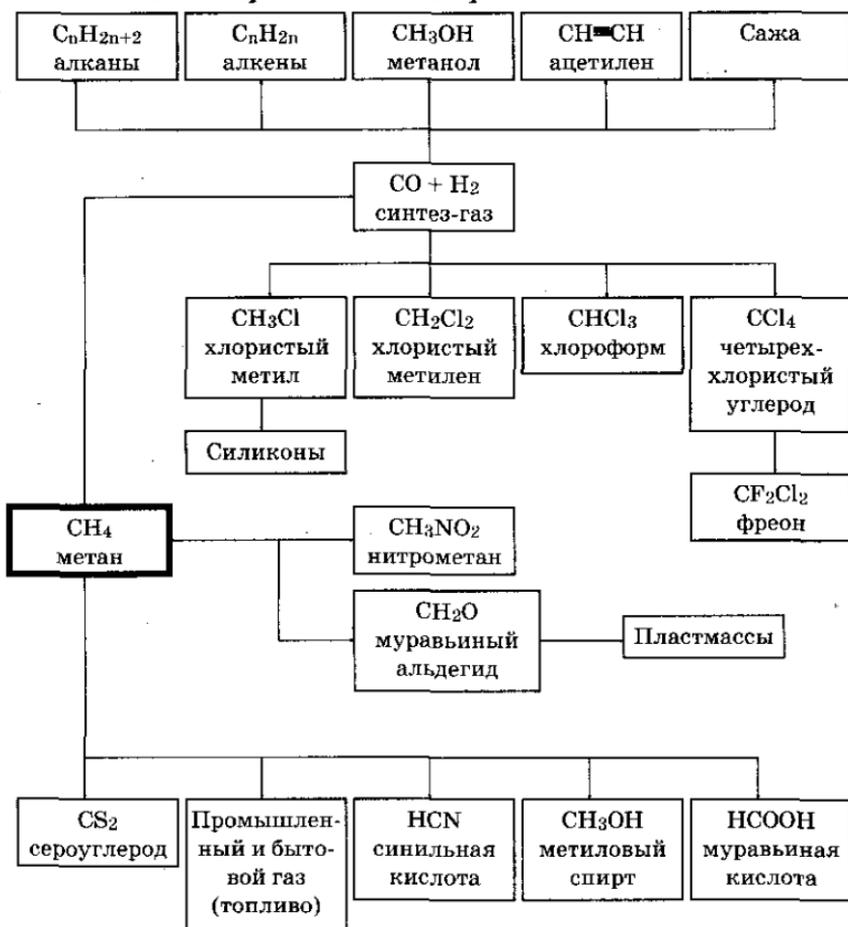
В настоящее время большая часть алканов используется как топливо (хотя это весьма недальновидно, т.к. таким образом сжигается ценное химическое сырье). Жидкие углеводороды применяют в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания в автомашинах, самолетах и т.д. Очищенная смесь жидких и твердых алканов образует *вазелин*.

Алканы являются важным сырьем при производстве пластмасс, красок, растворителей, лекарств и т.д.

Высшие алканы являются исходными реагентами при получении синтетических моющих средств. Алканы, полученные путем изомеризации, используют в производстве высококачественных бензинов и каучуков. Крекинг и дегидрирование алканов позволяет получать непредельные углеводороды, которые, в свою очередь, являются сырьем для получения множества органических веществ.

Схема применения только одного алкана — метана — представлена ниже.

Схема промышленного применения метана

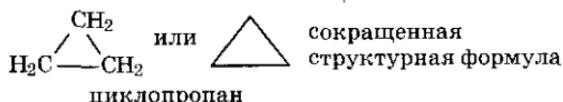


2.2. Циклоалканы

2.2.1. Строение

Циклоалканы — это насыщенные углеводороды, в молекулах которых имеется замкнутое кольцо из углеродных атомов (от греч. «циклос» — круг).

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) образуют гомологический ряд, общая формула которого C_nH_{2n} . Первым членом ряда является циклопропан C_3H_6 , т.к. для образования цикла необходимо не менее трех атомов углерода:



Формула C_nH_{2n} описывает два гомологических ряда — циклоалканов и алкенов, поэтому каждому циклоалкану изомерен соответствующий алкен («межклассовая изомерия»).

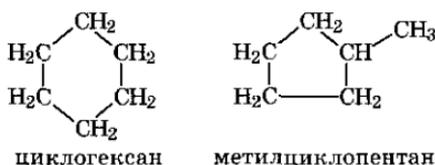
Атомы углерода в молекулах циклоалканов (как и в молекулах алканов) находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и связаны между собой σ -связями.

По размеру цикла циклоалканы делят на ряд групп, две из которых мы рассмотрим, — малые (C_3 , C_4) и обычные (C_5 - C_7) циклы.

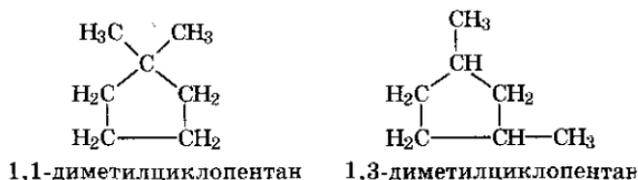
Названия циклоалканов строят на основе названия алкана с тем же числом атомов углерода, предваряя название приставкой *цикло-*: циклогексан и т. д. Атомы углерода в цикле нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера.

Для циклоалканов характерны два вида изомерии: изомерия углеродного скелета и пространственная изомерия.

Структурная изомерия может быть обусловлена либо размером цикла:



либо положением и строением заместителей в цикле:



Пространственная изомерия циклоалканов обусловлена возможностью разного пространственного положения заместителей относительно плоскости цикла (геометрическая или *цис-транс*-изомерия).

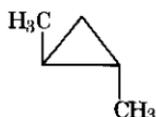
Дело в том, что в циклических соединениях *цис*- и *транс*-изомеры не могут переходить друг в друга без разрыва $C-C$ связей кольца. Если заместители расположены по одну сторону от плос-

кости цикла, то такую конфигурацию называют *цис-изомером*. У *транс-изомеров* боковые заместители расположены по разные стороны относительно плоскости цикла.

Свойства *цис-* и *транс-*изомеров различны.



цис-изомер



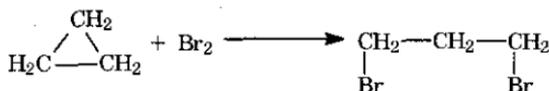
транс-изомер

2.2.2. Физические свойства

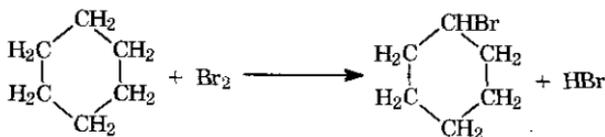
В нормальных условиях первые два члена ряда циклоалканов — газы, C_5-C_{10} — жидкости, высшие циклоалканы — твердые вещества. Как и алканы, циклоалканы практически не растворяются в воде, а их температуры кипения и плавления, как и плотность, несколько выше, чем у алканов с тем же числом атомов углерода.

2.2.3. Химические свойства

Химические свойства алканов с малыми циклами весьма отличаются от свойств алканов с обычными циклами. Малые циклы (в силу неустойчивости) склонны к *реакциям присоединения*. В результате происходит разрыв цикла и образуются алканы и их производные:

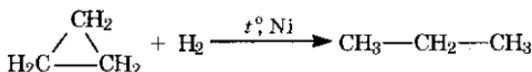


При взаимодействии обычных циклов (C_5-C_7) с галогенами разрыва цикла не происходит: идет реакция *радикального замещения* атомов водорода:

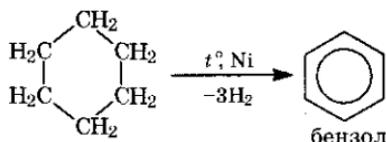


Интересно действие на циклоалканы *водорода в присутствии катализатора (Ni)*.

Малые циклы в этих условиях размыкаются (реакция гидрирования):

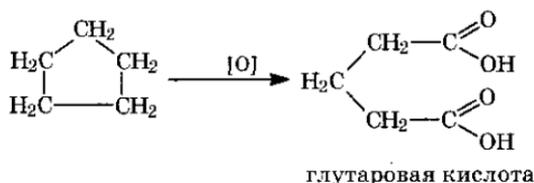


а от циклоалкана в тех же условиях отщепляется водород; в результате образуется бензол:



Следовательно, по свойствам малые циклы ближе к ненасыщенным соединениям, а обычные — к насыщенным.

Окисление циклоалканов приводит к разрыву цикла с образованием двухосновных кислот:



Особые свойства циклоалканов с малым числом атомов углерода в цикле объясняются тем, что валентные углы в таких циклах отличаются от тетраэдрических (они меньше $109^\circ 5'$). Поэтому σ -связи образуются при перекрытии sp^3 -гибридных орбиталей вне прямой, соединяющей центры атомов углерода. Такая σ -связь (ее называют «банановой» см. рис. 37) по свойствам напоминает π -связь. Отсюда и близость свойств малых циклов и алканов.

Молекулы обычных циклов могут принимать различные конформации, сохраняя валентный угол между С—С связями $109^\circ 5'$ — отсюда сходство свойств обычных циклов и алканов.

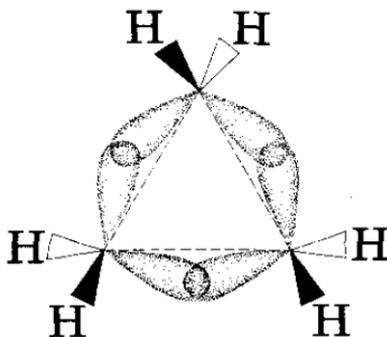
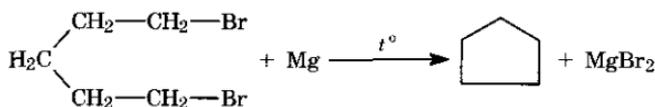


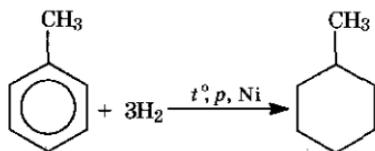
Рис.37. Строение молекулы циклопропана.

2.2.4. Получение циклоалканов

1. Взаимодействие дигалогенпроизводных алканов с металлами:



2. Гидрирование ароматических соединений (для получения циклогексана и его производных):



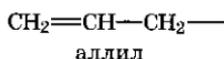
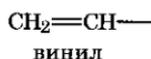
2.3. Алкены

Алкенами называются ненасыщенные (непредельные) углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.

Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} . Первый член ряда алкенов — этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, следующий — пропен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ и т.д. Другое название алкенов — этиленовые углеводороды.

2.3.1. Номенклатура, строение, изомерия

Название алкена строится на основе названия алкана соответствующей структуры с заменой суффикса *-ан* на *-ен*. В случае разветвленной структуры главной считается цепь, содержащая двойную связь. Углеводородные радикалы, образованные из алкенов, имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ и суффикс *-енил* в названии. Простейшие радикалы имеют тривиальные названия: *винил* (этинил) и *аллил* (пропенил):



Нумерацию атомов в молекуле начинают с ближайшего к двойной связи конца молекулы.

В молекулах алкенов атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Одна *s*- и две *p*-орбитали атома углерода, находящегося в возбужденном состоянии, дают

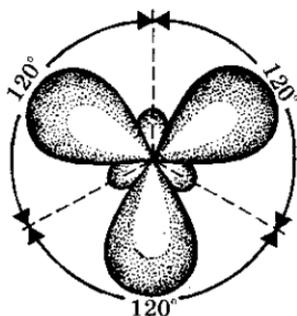


Рис.38. Взаимное расположение гибридных sp^2 -орбиталей.

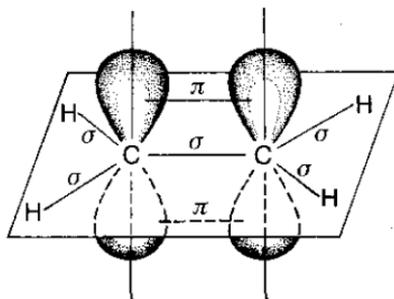


Рис.39. Структура молекулы этилена.

три равноценные sp^2 -гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости. Угол между орбиталями составляет 120° (см. рис. 38).

Эти sp^2 -орбитали участвуют в образовании трех σ -связей, также лежащих в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Третья p -орбиталь атома углерода не гибридизована и участвует в образовании π -связи между атомами углерода, причем возникающие электронные плотности лежат вне плоскости σ -связей (см. рис. 39).

Хотя π -связь является менее прочной, чем σ -связь (из-за меньшей эффективности «бокового» перекрывания p -орбиталей), она приводит к дополнительному связыванию атомов углерода. В результате двойная связь $C=C$ короче и прочнее, чем одинарная $C-C$ (см. Таблицу 30), хотя энергия двойной связи меньше удвоенной энергии связи $C-C$.

Изомерия алкенов. Для алкенов возможны следующие виды изомерии: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения двойной связи (например, пентен-1 и пентен-2); 3) геометрическая изомерия — расположение заместителей по одну (*цис*-) или разные (*транс*-) стороны плоскости двойной связи. Поскольку вращение вокруг двойной связи без разрыва ее невозможно, то *цис*- и *транс*-изомеры являются *разными конфигурациями*, а не разными конформациями одной молекулы.

Кроме того, для алкенов возможна межклассовая изомерия с циклоалканами.

2.3.2. Физические свойства

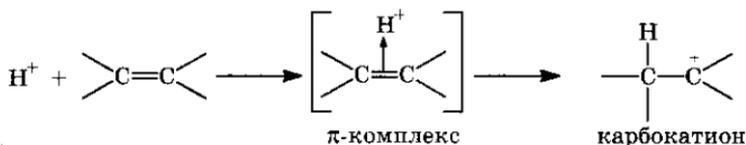
По физическим свойствам алкены близки к алканам, хотя температура кипения алкенов несколько ниже, чем у соответствующих алканов, а плотность выше. Низшие алкены в нормаль-

ных условиях — газы (C_2-C_4), средние (C_5-C_{17}) — жидкости, C_{18} и выше — твердые вещества. Все они нерастворимы в воде и растворимы в неполярных органических растворителях.

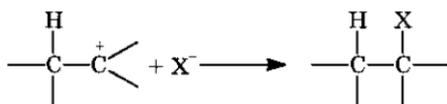
2.3.3. Химические свойства

Особенности химических свойств алкенов определяются наличием в их молекулах π -электронного облака (собственно двойной связи). Дело в том, что электроны π -облака находятся вне плоскости молекулы, подвижны и легко доступны для атаки электрофильными частицами. Поэтому характерные для алкенов реакции имеют *электрофильный механизм*. Обычно это *реакции электрофильного присоединения*, которое обозначают A_E (от англ. addition electrophilic).

Механизм реакции электрофильного присоединения включает стадию образования *карбокатиона* (благодаря взаимодействию электрофильной частицы с π -электронами двойной связи):



и стадию взаимодействия карбокатиона с анионом (σ -связь образуется за счет пары электронов аниона):



Если олефин имеет несимметричное строение, то *протон присоединяется к алкену таким образом, чтобы получился наиболее устойчивый карбокатион*.

Устойчивость карбокатиона зависит от многих факторов и, в первую очередь, от *индуктивного эффекта* заместителей у атома углерода при двойной связи.

Если атом или группа атомов смещают электронную плотность σ -связи от атома углерода к себе (оттягивают ее), то их называют *электроноакцепторными заместителями* и говорят, что они проявляют *отрицательный индуктивный эффект* ($-I$ -эффект).

Если атом или группа атомов смещают электронную плотность *от себя* к атому углерода, то их называют *электронодонор-*

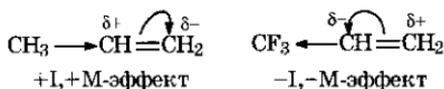
ными заместителями и говорят, что они проявляют *положительный индуктивный эффект* (+I-эффект).

Индуктивный эффект — это смещение электронной плотности по цепи σ -связей. Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием.

Большинство функциональных групп проявляют **-I-эффект**: карбонильная, карбоксильная, аминогруппа, галогены — все они электроноакцепторные заместители.

Алкильные радикалы являются электронодонорными заместителями (**+I-эффект**).

При передаче индуктивного эффекта на двойную связь происходит перераспределение электронной плотности (сдвиг ее). *Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют мезомерным эффектом*. В структурных формулах его обозначают изогнутой стрелкой:



По сопряженной системе π -связей *изомерный эффект* передается без затухания.

Очевидно, что электрофил будет взаимодействовать с отрицательным концом связи, приводя к образованию карбокатиона. *Устойчивость карбокатиона* зависит от многих факторов, но она тем выше, чем более скомпенсирован его положительный заряд за счет электронодонорных (или электроноакцепторных) свойств заместителя. Например, устойчивость карбокатионов уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный (электронодонорные алкильные заместители отчасти компенсируют положительный заряд на атоме углерода в карбокатионе, стабилизируя его). В общем случае *при присоединении протона к алкену образуется наиболее стабильный карбокатион*.

Частный случай этого правила — **правило Марковникова**:

Протон присоединяется к наиболее гидрогенизированному (связанному с наибольшим числом атомов водорода) атому углерода двойной связи.

Более современная формулировка:

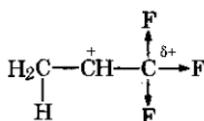
Протон присоединяется к электрон-обогащенному концу двойной связи.

Например:

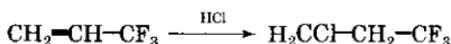


Знание этих правил позволяет предсказать строение преобладающего продукта реакции.

Рассмотрим интересный случай: при взаимодействии 3,3,3-трифторпропена с хлороводородом протон присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода (против правила Марковникова в классическом варианте). Почему? Потому что образующийся карбокатион стабильнее, чем такой:



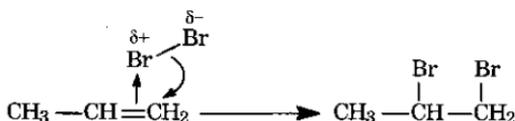
в котором положительные заряды расположены на соседних атомах углерода.



1. **Галогенирование.** Молекулы галогенов в среднем неполярны, однако возможны временные флуктуации, которые приводят к появлению электрофильности у такой молекулы:

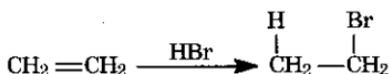


и становится возможной реакция, механизм которой приведен ниже:

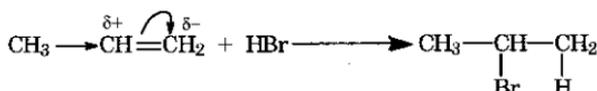


В результате реакции исчезает двойная связь и образуется дигалоген алкан. Реакция галогенирования (обычно бромирования) используется как качественная на двойную связь, поскольку в ходе реакции исчезает бурная окраска брома.

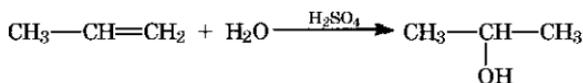
2. **Гидрогалогенирование.** Молекулы галогеноводородов изначально полярны, то есть имеют электрофильный центр (атом водорода несет частичный положительный заряд). Соответственно, такие молекулы тоже могут присоединяться к двойной связи:



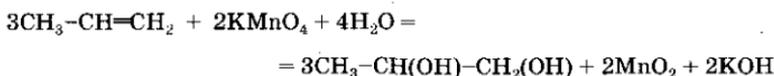
В случае алкенов несимметричного строения структура преобладающего продукта реакции определяется *правилом Марковникова*: водород присоединяется к электрон-обогащенному концу двойной связи, а анион — соответственно к образовавшемуся карбокатиону (см. выше).



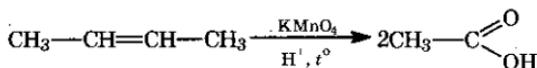
3. *Гидратация*. Присоединение воды к алкенам принципиально ничем не отличается от присоединения галогеноводородов (см. выше) и также подчиняется правилу Марковникова. Единственным отличием, связанным с меньшей полярностью воды, является необходимость катализа минеральными кислотами (серной, фосфорной и т.д.), которые обеспечивают высокую концентрацию протонов, которые являются собственно реагирующими частицами:



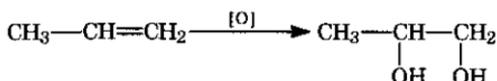
4. *Окисление*. В алкенах π -связь также легко подвержена действию окислителей. Это тоже электрофильные реакции, но рассмотрение их механизмов выходит за рамки данного курса. Важнейшей из таких реакций является реакция с перманганатом калия при низкой температуре в слабощелочной или нейтральной среде (*реакция Вагнера*).



Эта реакция называется *реакцией гидроксילирования* и также используется как *качественная на алкены*: в ходе реакции исчезает характерная фиолетовая окраска перманганата и образуется бурый осадок диоксида марганца. В более жестких условиях (кислая среда, высокая температура) возможно более глубокое окисление, вплоть до полного разрыва связи C—C:

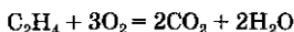


Следует отметить, что для простоты записи в органической химии для обозначения процессов окисления (или восстановления) часто используются символы [O] (или [H]):

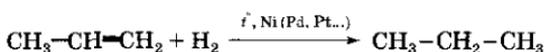


Однако, если возможны варианты продуктов окисления (или восстановления), необходимо указание всех условий реакции (реагент, среда, температура).

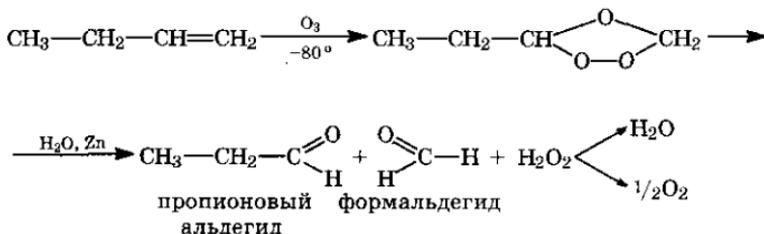
5. *Исчерпывающее окисление.* Алкены (как и алканы) на воздухе или в кислороде сгорают до углекислого газа и воды:



6. *Восстановление (гидрирование).* При нагревании в присутствии металлических катализаторов водород восстанавливает алкены:



7. *Озонирование.* Большинство алкенов взаимодействуют с озоном даже при низких температурах. Образующиеся *озониды* содержат пероксидную группу —O—O— и поэтому крайне неустойчивы (при неосторожном обращении взрываются). Пероксидную группу легко гидролизуют в присутствии цинка с образованием карбонильных соединений, которые обычно легко выделяются и идентифицируются. Эта последовательность реакций позволяет установить местоположение двойной связи в алкене:

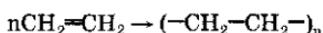


Цинк добавляют для удаления H_2O_2 , который может реагировать с альдегидами.

8. *Реакция полимеризации.* Полимеризация — это последовательное соединение одинаковых молекул (мономеров) в более крупные (полимеры — от греч. «поли» — много и «мерос» — часть).

Ненасыщенные соединения вступают в *реакции полимеризации* (прямого присоединения молекул мономеров друг к другу) за счет разрыва кратных связей. Инициаторами полимеризации могут быть свободные радикалы (*радикальная* полимеризация) или ионы (*катионная* или *анионная* полимеризация). Соединение молекул мономера приводит к понижению энергии системы в целом (более подробно о полимеризации см. Главу 12).

Например, соединение молекул этилена по месту разрыва π -связей приводит к образованию макромолекул полиэтилена:



Повторяющиеся группировки в структуре (цепи) макромолекулы называют *элементарными звеньями*, а их количество (число) в составе макромолекул — n — *степенью полимеризации*. Степень полимеризации оказывает существенное влияние на свойства полимера. Например, *полиэтилен* с короткими цепями (n около 20) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен со степенью полимеризации $n = 1500-2000$ представляет собой твердый, но гибкий пластический материал. Из него делают пленки, бутылки, гибкие трубки и т.д. Полиэтилен с длиной цепи 5–6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого делают литые изделия, жесткие трубы, прочные нити и т.д.

Строение полимера (название которого производят от названия мономера с приставкой *поли-*) определяется такими факторами, как строение мономера, механизм полимеризации, условия проведения полимеризации (температура, давление). В некоторых случаях необходимым условием является наличие катализатора. Некоторые полимеры нельзя получить полимеризацией соответствующих мономеров. Они образуются из других полимеров путем химического воздействия на их функциональные группы.

В настоящее время получено большое количество разнообразных полимеров, применение которых определяется присущими полимерам свойствами. О свойствах и способах применения полиэтилена мы говорили выше. Приведем еще несколько примеров.

Тефлон (продукт полимеризации тетрафторэтилена) обладает исключительной химической инертностью (в обычных условиях реагирует только с расплавленными натрием или калием), тепло- и морозостойкостью $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$. Выдерживает нагревание до 300°C .

Поливинилхлорид (ПВХ) — продукт полимеризации хлористого винила (винилхлорида). $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$
Изделия из этого полимера негорючи, устойчи-

вы к действию химических реагентов. Этот полимер гибок, легко окрашивается. ПВХ широко применяют для изоляции проводов и кабелей, на его основе делают пластмассы для изготовления искусственной кожи, клеенки и т.д.

Полистирол получают полимеризацией стирола. Прозрачный, гибкий, упругий полистирол широко применяется для изготовления кислотоупорных труб, тары, упаковки и бытовых изделий — посуды, игрушек и т.д. Полистирол обладает свойствами диэлектрика — в этом качестве его используют в радио- и электротехнике.

Полиметилметакрилат (плексиглас, органическое стекло): прозрачен, поэтому его используют как заменитель стекла.

Полиметилакрилат и полиакрилонитрил:



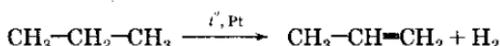
Полиметилакрилат, как и полиметилметакрилат, — твердый, бесцветный, прозрачный, стойкий к нагреванию и действию света, пропускающий ультрафиолетовые лучи полимер. Из него также делают *нитрон* (орлон) — синтетическое волокно, широко применяемое при изготовлении тканей (трикотаж, костюмные и технические ткани).

2.3.4. Способы получения алкенов

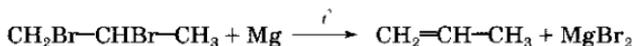
Алкены, как мы показали, весьма реакционноспособные вещества, и с их помощью можно получить большое число иных классов органических соединений (как в научном, так и в промышленном плане). Поэтому весьма важна разработка методов получения алкенов, тем более что в природе они (в отличие от алканов) практически не встречаются.

Большинство *лабораторных* методов получения алкенов основано на реакциях, обратных реакциям присоединения, рассмотренным нами выше. Весь этот класс реакций носит название *отщепления*, или *элиминирования*. Суть этой реакции заключается в отщеплении двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними кратной связи.

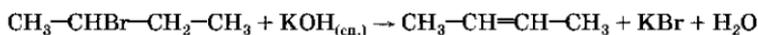
1. **Дегидрирование.** При высоких температурах (500°C) в присутствии катализатора возможно отщепление двух атомов водорода при соседних атомах углерода от молекулы алкана:



2. **Дегалогенирование.** При взаимодействии *виц*-дигалогенида (то есть содержащего атомы галогена при соседних атомах углерода) с активными металлами при высокой температуре происходит отщепление атомов галогена и образование алкена:



3. **Дегидрогалогенирование.** При взаимодействии алкилгалогенидов со **спиртовым** раствором сильных щелочей происходит отщепление молекулы галогеноводорода и образование алкена (эта реакция обратна присоединению галогеноводородов):



Можно видеть, что в приведенном примере возможно образование двух продуктов отщепления:



Направление отщепления определяется *правилом Зайцева*:

При отщеплении галогеноводорода или воды от несимметричной молекулы алкилгалогенида (или спирта) отщепление атома водорода преимущественно происходит от наименее гидрогенизированного (то есть связанного с наименьшим количеством атомов водорода) атома углерода.

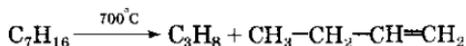
4. **Дегидратация.** При нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой происходит отщепление молекулы воды:



Серная кислота одновременно является катализатором и водопоглощающим агентом, смещающим равновесие в сторону алкена (сравните с реакцией гидратации алкенов). Реакция дегидратации также происходит при пропускании паров спирта при высокой температуре над оксидными катализаторами. Направление реакции дегидратации для несимметричных спиртов также определяется *правилом Зайцева*.

Для промышленного получения алкенов, как правило, используется крекинг алканов, приводящий к смеси низкомолеку-

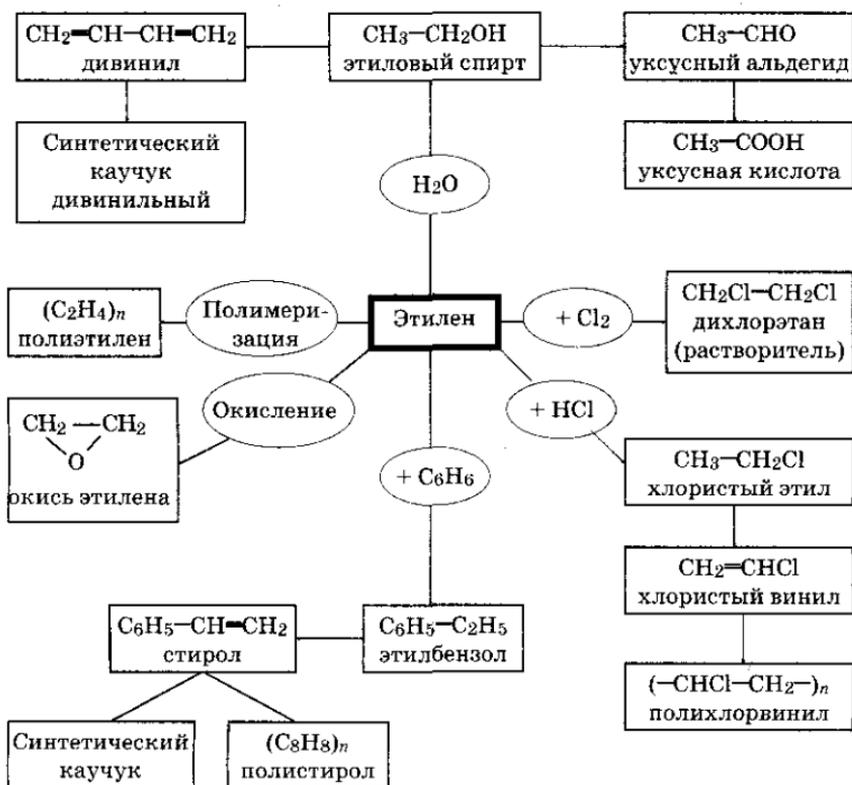
лярных алкенов и алканов, которую можно разделить перегонкой:



2.3.5. Применение алкенов

Алкены — одни из наиболее важных органических соединений. Объясняется это их высокой реакционной способностью, доступностью и низкой стоимостью. Ниже приведена схема применения этена (этилена).

Схема промышленного применения этилена (этена)

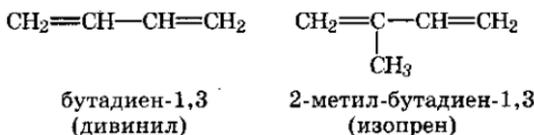
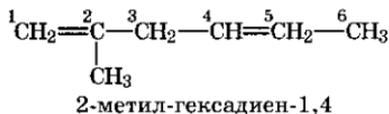


2.4. Алкадиены (диеновые углеводороды)

Алкадиенами называют непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула гомологического ряда алкадиенов C_nH_{2n-2} . Другое их название — *диеновые углеводороды*. Алкадиены, алкины и циклоалкены являются межклассовыми изомерами. Для алкадиенов возможна также изомерия углеродного скелета, положения двойной связи и цис-транс-изомерия.

2.4.1. Номенклатура

В соответствии с номенклатурой ИЮПАК главной цепью в молекуле алкадиенов считают цепь, в которую входят обе двойные связи. Атомы углерода основной цепи нумеруют так, чтобы связанные двойными связями атомы углерода получили минимальные номера. Некоторые алкадиены имеют тривиальные названия, однако их употребление не рекомендовано номенклатурой ИЮПАК. В названии соответствующего алкана суффикс *-ан* меняется на суффикс *-диен*.



2.4.2. Строение, общие свойства

В зависимости от способа взаимного расположения двойных связей различают три вида алкадиенов, их свойства различны.

1) *Кумуленовые* углеводороды. Их двойные связи расположены вплотную одна к другой:



Рассмотрение свойств кумуленовых углеводородов выходит за рамки данного курса.

- 2) В *изолированных* алкадиенах двойные связи разделены более чем одной σ -связями:



Химические свойства изолированных алкадиенов не отличаются от свойств обычных алкенов, с учетом того, что в реакцию могут вступать две независимые двойные связи.

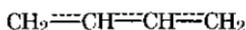
- 3) Если двойные связи алкадиенов разделены только одной σ -связью, то их называют *сопряженными*, т. к. π -электроны двойных связей в этом случае образуют единое π -электронное облако.

Простейшим сопряженным алкадиеном является бутадиен-1,3.

Особенности химического поведения сопряженных диенов определяются наличием *сопряжения* — образования единого π -электронного облака в результате взаимодействия негибризованных p -орбиталей атомов углерода, соединенных чередующимися двойными и одинарными связями. Вследствие такого перекрывания образуется единое π -электронное облако: электроны в нем делокализованы и в равной мере принадлежат всем атомам углерода, входящим в систему сопряженных связей. Расстояние между этими атомами углерода отчасти усредняется: длина двойных связей больше, а одинарной между ними — меньше, чем обычно:



Сопряжение связей часто изображают пунктиром:



Следует отметить, что цепь сопряжения может содержать большее количество двойных связей, и *чем длиннее цепь сопряжения, тем устойчивее молекула*.

Особенностью сопряженной системы является то, что она реагирует как единое целое с образованием смеси продуктов. Количественное соотношение продуктов реакции в некоторых случаях можно регулировать условиями ее проведения.

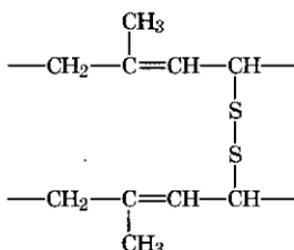
Важнейшими из алкадиенов являются бутадиен-1,3 (бутадиен), изопрен и продукты их полимеризации (каучуки). Рассмотрим их свойства.

2.4.3. Физические свойства

Бутадиен в нормальных условиях — газ ($t_{\text{кип.}} = -4,3^{\circ}\text{C}$), *изопрен* и *диметилбутадиен* — жидкости ($t_{\text{кип.}} = 34^{\circ}\text{C}$ и 70°C соответственно).

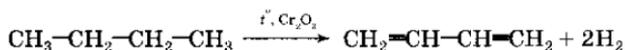
Полимеризация изопрена и бутадиена приводит к образованию каучука. *Натуральный каучук* — стереорегулярный природный полимер, молекула которого построена из звеньев изопрена (1,4-полиизопрен с цис-конфигурацией у двойной связи). *Синтетический каучук* получают полимеризацией бутадиена.

Каучук хорошо растворим в бензоле, бензине и сероуглероде. Так как при нагревании каучук становится липким, а при охлаждении — хрупким, то для улучшения свойств каучука его подвергают *вулканизации* — нагревают с серой. В результате полиизопреновые цепи сшиваются между собой за счет образования между ними дисульфидных мостиков. Полученный продукт (*резина*) имеет разветвленную пространственную структуру и потому более прочен, чем каучук.

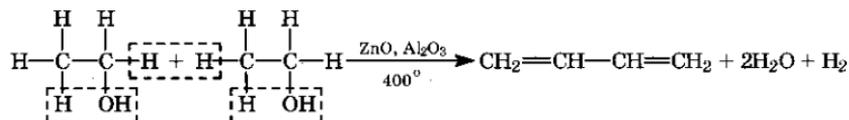


2.4.4. Получение

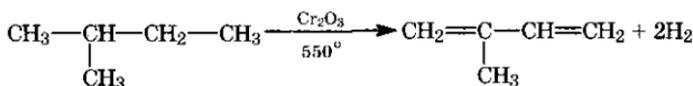
В настоящее время основным способом *получения бутадиена-1,3* (дивинила) является дегидрирование бутана. Получаемый из нефти или природного газа бутан пропускают над катализатором (смесь оксидов хрома (III) и алюминия):



Метод, предложенный в 1932 г. *С.В.Лебедевым*, основан на одновременном дегидрировании, дегидратации и конденсации этилового спирта на катализаторе (используют оксиды цинка и алюминия). Этот метод не утратил значения и в настоящее время:



Изопрен (2-метил-бутадиен-1,3) представляет собой мономер натурального каучука и может быть получен его термическим разложением без доступа воздуха. В промышленности изопрен получают из легких фракций продуктов крекинга нефти дегидрированием на оксидных катализаторах:

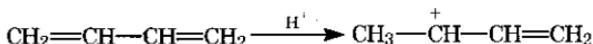


2.4.5. Химические свойства

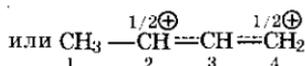
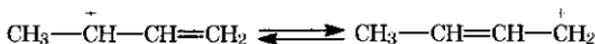
1. Для алкадиенов наиболее характерны реакции *электрофильного присоединения* (A_E).

Мы уже упоминали, что в химических реакциях система сопряженных связей диенов ведет себя как единое целое.

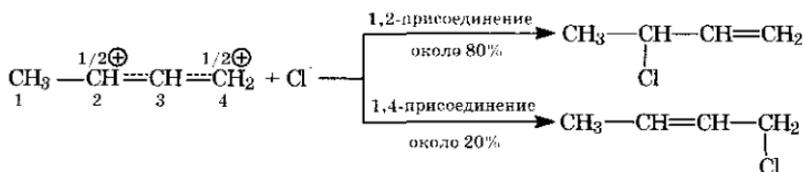
Рассмотрим взаимодействие бутадиена с хлороводородом (электрофильное присоединение). Реакция начинается с присоединения протона к концевому атому углерода (по *правилу Марковникова*):



Особенностью образовавшегося катиона является смещение π -электронного облака по направлению к положительному заряду, благодаря чему положительный заряд (недостаток электронной плотности) оказывается делокализован. Образуется *мезомерный катион*:

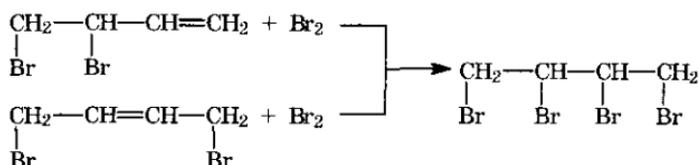


Поэтому анион хлора может присоединиться либо ко второму атому углерода (образуется продукт 1,2-присоединения), либо к четвертому (продукт 1,4-присоединения):

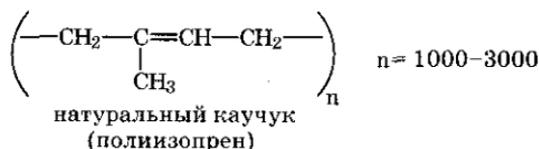


Преимущественное протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий (температура, растворитель).

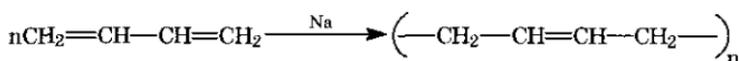
Аналогичным образом присоединяются хлор, бром, вода (в присутствии сильных кислот) и некоторые другие вещества. В избытке хлороводорода образуется дихлорпроизводное (присоединение HCl к двойной связи идет по обычным законам). В избытке галогена образуется тетрагалогенид:



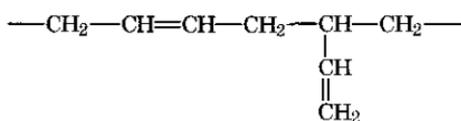
2. Полимеризация диеновых углеводородов может проходить как по радикальному, так и по ионному механизмам, приводя к образованию полимеров, которые по своей прочности и эластичности напоминают природный каучук (полиизопрен).



Синтетический каучук (полибутадиен) в промышленном масштабе был впервые получен в 1932 г. в нашей стране по методу С.В.Лебедева. Синтез проводят в два этапа. Сначала из этилового спирта в присутствии катализатора получают бутадиен (см. Главу 2.4.4), а затем проводят полимеризацию бутадиена в присутствии металлического натрия:



Реакция в основном протекает как 1,4-присоединение, однако часть звеньев присоединяется в положении 1,2, что ведет к появлению макромолекул нерегулярного разветвленного строения и ухудшает физико-химические показатели каучука:

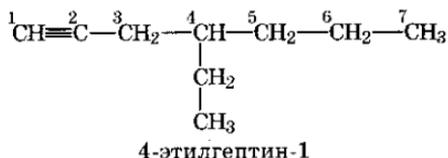
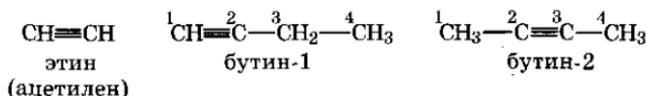


Применение металлоорганических катализаторов позволяет получить неразветвленную цепь макромолекул (только 1,4-присоединение), причем все звенья цепи имеют цис-конфигурацию. Так в настоящее время получают и синтетический каучук, и полиизопрен — аналог природного каучука.

2.5. Алкины. Кислотные свойства алкинов

Алкины (ацетилены) — это ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых имеется по крайней мере одна тройная связь. Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} .

Названия алкинов образуются из названий соответствующих алканов с заменой суффикса *-ан* на суффикс *-ин*. Атомы углерода нумеруют с ближайшего к тройной связи атома углерода главной цепи:



2.5.1. Изомерия. Структура

Для алкинов возможна *структурная изомерия* (углеродного скелета и положения тройной связи), а также *межклассовая изомерия* (с алкадиенами и циклоалкенами).

Рассмотрим *строение алкинов* на примере ацетилена.

В молекуле ацетилена атом углерода находится в состоянии *sp*-гибридизации (рис. 40а, б).

На каждой из четырех орбиталей углерода (две *sp*- и две *p*-орбитали) расположено по одному электрону. Одну из *sp*-гибридных орбиталей каждый из атомов углерода отдает на образование σ -связи с атомом водорода (*sp*-орбиталь атома С перекрывается с *s*-орбиталью атома Н). Еще по одному электрону на *sp*-гибридной орбитали каждый из атомов углерода отдает на образование σ -связи между ними. Обе σ -связи, образованные гибридными орбиталями, расположены на одной линии (под углом 180°).

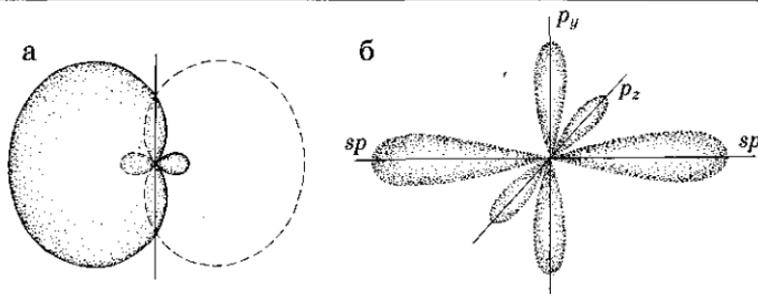


Рис. 40. а) sp -гибридные орбитали; б) орбитали атома углерода в состоянии sp -гибридизации.

Негибридизованные p_y - и p_z -орбитали атомов углерода в ацетилене перпендикулярны друг другу и sp -орбиталям. Перекрывание p -орбиталей дает две π -связи, которые расположены во взаимно перпендикулярных областях, пересекающихся по оси σ -связи (рис. 41 и 42).

Таким образом, атомы углерода в молекуле ацетилена связаны *тройной связью* (одна σ - и две π -связи). Она короче одинарной и двойной связей (0,120 нм) и прочнее двойной связи (ее энергия составляет 828 кДж/моль). Несмотря на большую ненасыщенность, алкины менее активны, чем алкены, в реакциях электрофильного присоединения и окисления (их электронная плотность более компактна и потому менее доступна).

Интересно, что атом углерода у тройной связи обладает сильными электроноакцепторными свойствами. Поэтому у алкинов с тройной связью на конце цепи связь $C-H$ весьма полярна (электронная плотность сильно смещена в сторону атома углерода) и имеет *слабокислотный характер*. Например, ацетилен и подобные алкины способны взаимодействовать с сильными основаниями и солями тяжелых металлов (образуются соли — см. ниже).

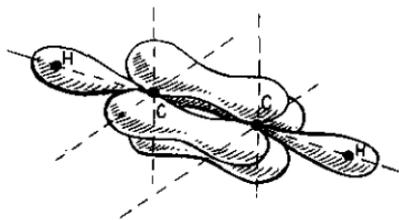


Рис. 41. σ - и π -связи в молекуле ацетилена.

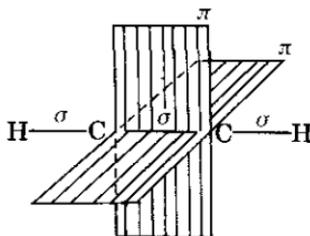


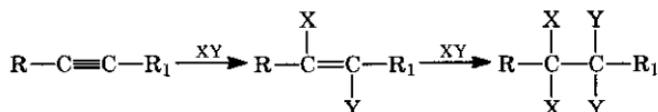
Рис. 42. Схема образования σ - и π -связей в молекуле ацетилена.

2.5.2. Физические свойства

По физическим свойствам алкины похожи на соответствующие алканы и алкены (C_2-C_4 — газы, C_4-C_{16} — жидкости, высшие алкины — твердые вещества). Температуры кипения алкинов несколько *выше*, чем у соответствующих алкенов. Это связано с большей полярностью связей $C-H$, образованных *sp*-гибридизованными атомами углерода.

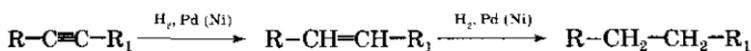
2.5.3. Химические свойства

По химическим свойствам алкины близки к алкенам: для них тоже характерны реакции *электрофильного присоединения*, а присоединение к несимметричным алкенам подчиняется правилу Марковникова. Следует отметить, что *реакционная способность тройной связи в целом ниже, чем двойной*. Так как в результате присоединения к алкину образуется более химически активный алкен, то в избытке присоединяющегося агента реакция обычно идет до получения полностью замещенного алкана:



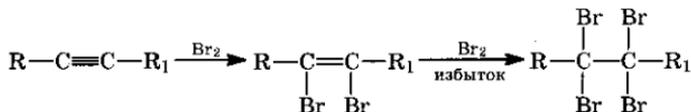
Кислотный характер связи $C-H$ в алкинах с тройной связью на конце цепи (*терминальных алкинах*) приводит к появлению у них свойств, не характерных для алкенов.

1. *Гидрирование*. Тройная связь гидрируется легче, чем двойная.



Используя специальные катализаторы, можно остановить реакцию на стадии алкена (даже при избытке водорода).

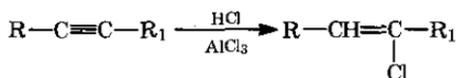
2. *Галогенирование*. Например, в случае брома:



Отсюда видно, что качественная реакция с бромной водой не позволяет отличить алкены от алкинов.

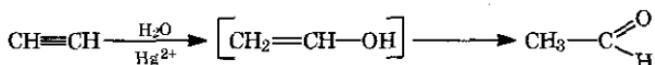
3. *Гидрогалогенирование*. Как уже говорилось, реакционная способность тройной связи ниже, чем двойной. Из-за этого галогене-

новодороды присоединяются к тройной связи только при наличии катализатора. В качестве катализатора используются кислоты Льюиса (см. «Теория Льюиса»), обычно соответствующий галогеноводороду галогенид алюминия. Так, для присоединения хлороводорода используется хлорид алюминия:



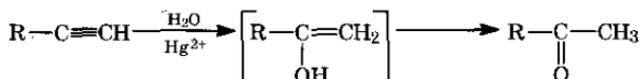
Для несимметричных алкинов работает правило Марковникова.

4. *Гидратация.* Для гидратации алкинов также необходим катализатор. Им является сочетание солей двухвалентной ртути и кислой среды. Реакция гидратации алкинов с использованием этого катализатора называется *реакцией Кучерова*.

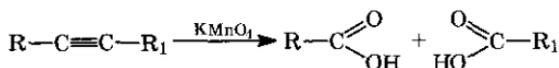


На первой стадии, как и следовало ожидать, образуется спирт, причем его гидроксильная группа связана с двойной связью. Такие спирты называются *виниловыми или енолами*. Енолы в свободном виде крайне нестабильны (это отражено в уравнении реакции квадратными скобками) и сразу изомеризируются, как это написано, в соответствующие альдегиды или кетоны. При изомеризации происходит перенос протона с гидроксила на атом углерода, а π-связь перемещается к атому кислорода. Движущей силой этой реакции является большая стабильность двойной связи углерод-кислород по сравнению со связью углерод-углерод.

Следует отметить, что в реакции Кучерова альдегид образуется *только в случае ацетилен*. Из всех остальных алкинов (в том числе и терминальных) образуются кетоны (поскольку первая стадия процесса — электрофильное присоединение — подчиняется правилу Марковникова):



5. *Окисление.* Как и алкены, алкины легко окисляются (в частности, перманганатом калия). Однако при этом обычно сразу образуются продукты с расщепленной C—C связью:



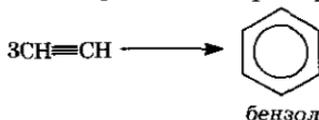
Внешние признаки реакции (обесцвечивание перманганата и появление коричневого осадка диоксида марганца) такие же, как для алкенов, и, значит, эта реакция также непригодна для качественного различения алкенов и алкинов.

Алкины, конечно, сгорают на воздухе или в кислороде, образуя углекислый газ и воду.

6. *Полимеризация.* В присутствии катализаторов алкины способны полимеризоваться, причем в зависимости от условий образуются разные продукты. Например, под действием водного раствора хлоридов меди(I) и аммония ацетилен димеризуется:



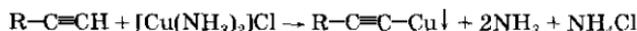
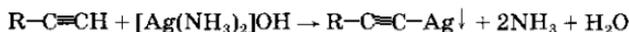
Пропускание ацетилена над активированным углем при 600°C или над никельорганическим катализатором при 70°C под давлением приводит к *тримеризации* ацетилена:



7. *Кислотные свойства.* Как мы уже говорили, в терминальных алкинах (с тройной связью на конце цепи) концевой атом водорода проявляет слабокислотные свойства и способен замещаться металлом. Соответственно, такие алкины могут вступать в реакции с сильными основаниями и образовывать соли — *ацетилениды* (реакцию проводят в среде жидкого аммиака):

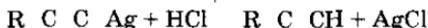


Несколько иного типа реакция происходит между терминальными алкинами и аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди(I):



Образование осадка при реакции с одним из этих растворов может служить для *качественного определения алкинов* (особенно когда их нужно отличить от алкенов).

Хотя эти реакции также связаны с кислотностью алкинов, получающиеся соединения не являются, строго говоря, солями: характер связи С—Ag или С—Cu в значительной степени ковалентный. Однако при реакции с сильными кислотами эти соединения ведут себя как соли слабой кислоты:

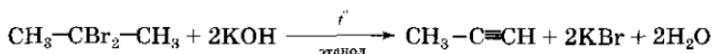


Ионные ацетилениды (щелочных и щелочноземельных металлов) легко разлагаются даже водой и не могут быть получены реакцией с обычными щелочами.

Реакции образования-разложения ацетиленидов меди или серебра могут служить для выделения алкинов из сложных смесей.

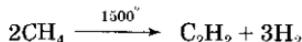
2.5.4. Получение

В лаборатории алкины получают дегидрогалогенированием дигалогеналканов действием спиртового раствора щелочи:



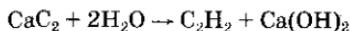
Важно, чтобы атомы галогена располагались при одном атоме углерода. Если атомы галогена расположены на соседних атомах углерода, то алкин образуется, только если образование диена невозможно (иначе получится именно диен).

Важнейшим из алкинов является *ацетилен*. В промышленности его получают термическим разложением метана:



При этом важную роль играет практически мгновенное охлаждение продуктов — иначе процесс пойдет дальше и получится углерод и водород.

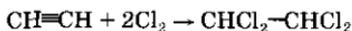
Ранее в промышленности (а сейчас в полевых условиях и в лаборатории) ацетилен получался действием воды на карбид кальция (который представляет собой ацетиленид кальция):



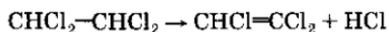
2.5.5. Применение

Ранее (а иногда и сейчас) ацетилен широко применялся для создания высокотемпературного пламени при газовой сварке. Сейчас на первый план вышло его применение для целей органического синтеза.

1. Получение растворителей. При присоединении хлора к ацетилену получается тетрахлорэтан:

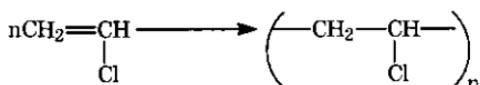


а отщеплением от последнего молекулы хлороводорода — 1,1,2-трихлорэтен:



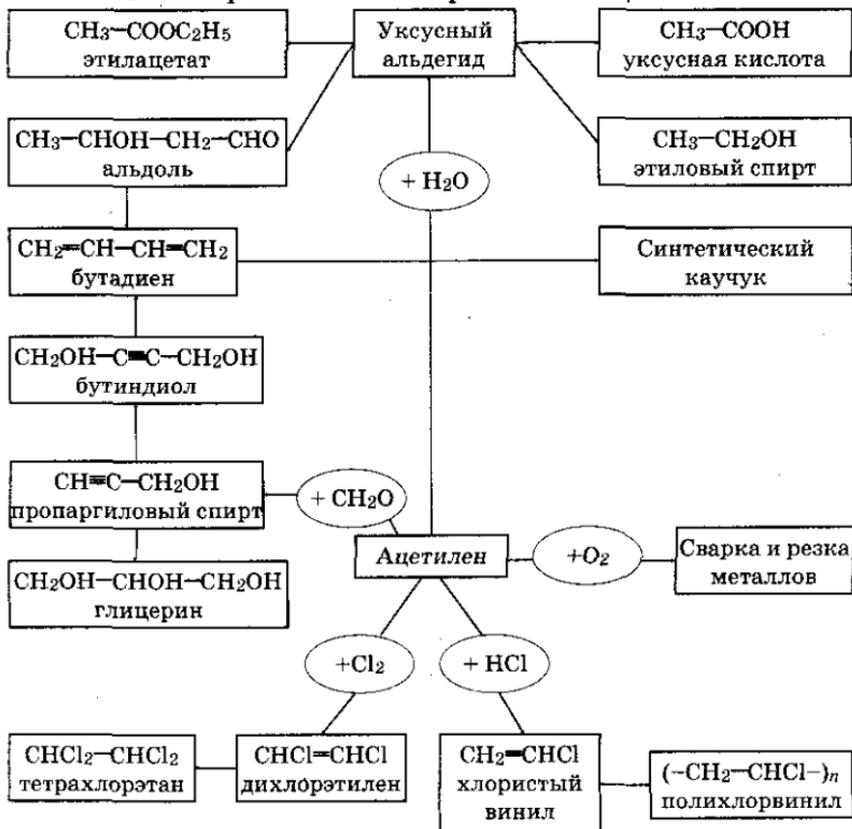
Оба этих вещества являются весьма ценными и широко применяемыми растворителями.

2. Полимеры. Из ацетилена получают, в частности, поливинилхлорид следующими двумя реакциями:



Поливинилхлорид очень широко применяется в промышленности и в быту. Более сложными схемами из ацетилена получают и другие мономеры.

Схема промышленного применения ацетилена



3

Ароматические углеводороды (арены)

3.1. Арены. Общая характеристика

*Ароматическими углеводородами*¹ (*аренами*) называют вещества, молекулы которых содержат одно или несколько *бензольных колец (бензольных ядер)* — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.

Простейшим ароматическим углеводородом является бензол. Рассмотрим его строение.

Бензол был открыт Фарадеем еще в 1825 г. и выделен Гофманом в 1845 г., однако структурная формула молекулы бензола, удовлетворительно объясняющая его строение и свойства, была предложена только в 1866 г. немецким ученым *А.Кекуле*. Согласно формуле Кекуле, бензол — это шестичленный циклический углеводород с тремя сопряженными двойными связями. Однако дальнейшие исследования показали, что все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, а их длины составляют 0,139 нм (т.е. эти связи короче простых одинарных, но длиннее двойных — см. Таблицу 30). Кроме того, тепловой эффект гидрирования молекулы бензола (210 кДж/моль) оказался ниже, чем суммарный тепловой эффект гидрирования трех двойных связей ($3 \cdot 121 = 363$ кДж/моль). Следовательно, реальная молекула бензола обладает меньшей энергией (она устойчивее), чем молекула циклогексатриена (модель, предложенная Кекуле для объяснения строения бензола), и разность энергий составляет 153 кДж/моль (*энергия сопряжения бензола*).

В настоящее время общепринятой является следующая модель строения молекулы бензола.

В молекуле бензола атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации: три гибридные sp^2 -орбитали и одна негибризованная p -орбиталь. На каждой орбитали располагается по одному электрону. За счет расположенных в одной плоскости sp^2 -ор-

1 Название «ароматические» объясняется тем, что первые несколько выделенных таких соединений обладали приятным ароматом.

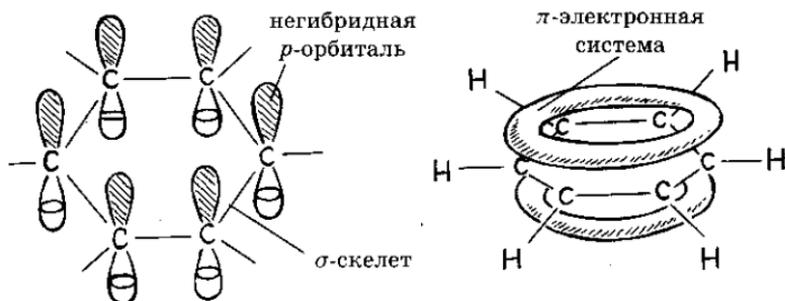


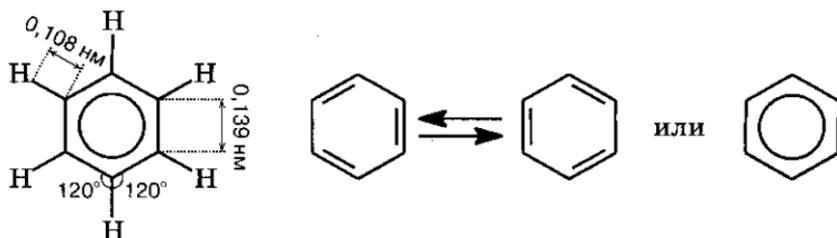
Рис. 43. Строение молекулы бензола.

биталей каждый из атомов углерода образует три σ -связи: две с соседними атомами углерода и одну с атомом водорода.

p -орбитали, расположенные перпендикулярно к плоскости молекулы, образуют единую сопряженную систему π -связей — π -электронное облако, электронная плотность которого расположена над плоскостью молекулы и под ней (рис. 43).

Сопряжение шести p -орбиталей в единую систему дает выигрыш энергии около 150 кДж/моль — столько энергии придется затратить на нарушение ароматической системы в молекулах 1 моля бензола. Поэтому бензол вступает в реакции, приводящие к нарушению сопряжения, только в очень жестких условиях¹.

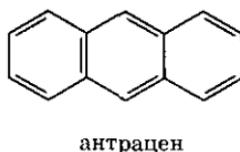
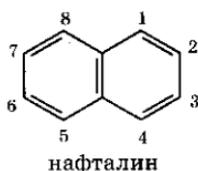
Итак, молекула бензола представляет собой симметричный шестичленный цикл из одинаковых CH -групп, лежащих в одной плоскости и связанных ароматической системой связи (единым π -электронным облаком). Изображают молекулу бензола следующим образом (помня об условности изображения):



В 1931 г. Э.Хюккелем было сформулировано правило, согласно которому ароматической устойчивостью обладают циклические симметричные полиеновые системы с числом обобщенных

1 Это упрощенное изложение не объясняет большую по сравнению с диенами устойчивость бензольной π -системы, однако сложный математический аппарат не позволяет подробно рассмотреть модель в рамках данного курса.

π -электронов $2n + 2$, где $n=1, 2, 3$ и т.д. Это *многоядерные ароматические углеводороды*, примерами которых являются *нафталин* ($n=10$) и *антрацен* ($n=14$):



Такого типа соединения — многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами (*конденсированные ароматические углеводороды*) всегда имеют плоское строение молекулы и общую ароматическую π -электронную систему.

Интересно, что в их молекулах не все атомы углерода равноценны. Например, в молекуле нафталина различают α (1, 4, 5, 8)- и β (2, 3, 6, 7)-положения атомов углерода. В целом свойства конденсированных ароматических соединений напоминают свойства бензола, но их реакционная способность выше, чем у бензола (более ненасыщенный характер), особенно в реакциях присоединения. Реакции замещения легче идут в α -положениях.

Большинство соединений этого типа содержится в каменноугольной смоле, откуда их и выделяют. Остановившись на их свойствах более подробно не позволяют рамки пособия.

Простейшим и наиболее важным ареном является бензол. Рассмотрим его свойства.

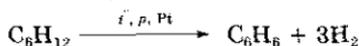
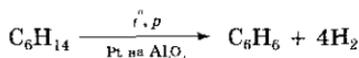
3.2. Бензол

3.2.1. Физические свойства

Бензол представляет собой бесцветную прозрачную легколетучую жидкость ($t_{\text{пл.}} = 5,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -80^\circ\text{C}$), с характерным запахом. Он легче воды ($\rho = 0,879 \text{ г/см}^3$, 20°C), не смешивается с ней, но легко смешивается с большинством органических растворителей, сам являясь хорошим растворителем для неполярных органических веществ. Горит ярким, сильно коптящим пламенем (неполное сгорание — кроме воды и CO_2 образуется сажа). Легко воспламеняется. Токсичен. Некоторые гомологи бензола канцерогенны.

3.2.2. Получение бензола

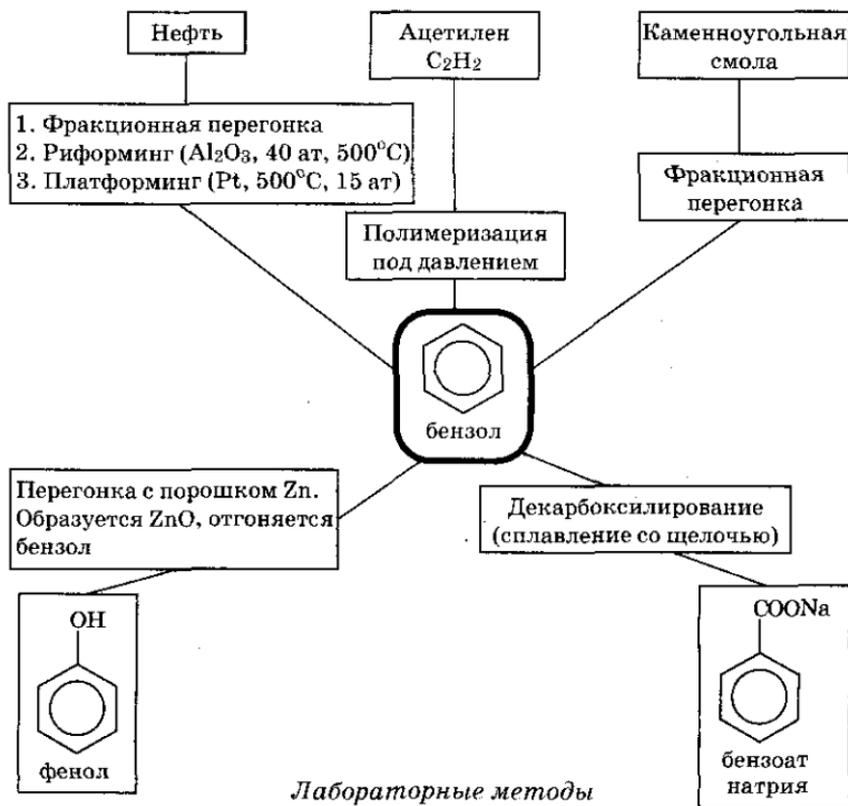
1. **Промышленные методы получения бензола (и его аналогов).** Каталитический *риформинг* нефти — каталитическая дегидроциклизация (дегидрирование с замыканием цикла) алканов и каталитическое дегидрирование циклоалканов (последний процесс иногда называют *платформингом*):



Кроме того, бензол является одним из летучих продуктов коксования. *Коксование* — это нагревание каменного угля до 1000°C без доступа воздуха. При этом получается также много

Методы получения бензола

Промышленные методы



других ценных реагентов для органического синтеза и используемый в металлургии кокс. Наконец, бензол можно получить тримеризацией ацетилена (см. Главу 2.5.3).

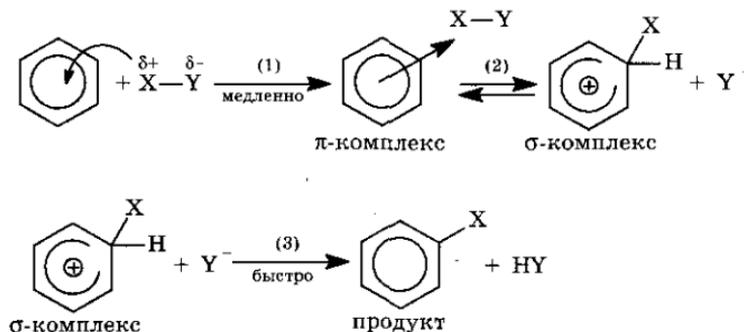
2. В лаборатории бензол, разумеется, не получают, но теоретически методы его синтеза есть (они используются для получения его производных). И промышленные, и лабораторные методы отражены на приведенной схеме.

3.2.3. Химические свойства

Ароматическая π -электронная система бензольного кольца является удобной мишенью для атаки электрофильными частицами. Однако благодаря повышенной устойчивости бензольного ряда отличительной особенностью аренов является их *большая склонность к реакциям замещения, а не присоединения*, несмотря на кажущуюся ненасыщенность молекул.

Рассмотрим механизм электрофильного замещения бензола — типичной для бензола реакции.

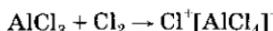
На первой стадии атака молекулы XY, содержащей электрофильный центр X, приводит к образованию крайне нестабильного π -комплекса (стадия 1). При этом ароматическая система не нарушена. Далее образуется ковалентная связь одного из атомов кольца с частицей X (стадия 2). При этом, во-первых, разрывается связь X—Y, а во-вторых, разрушается π -система. Образовавшаяся нестабильная положительно заряженная молекула называется σ -комплексом. Восстановление π -системы энергетически весьма выгодно (а энергетические затраты на ее разрушение составляют 150 кДж/моль). Это приводит к разрыву либо связи C—X (и тогда молекула возвращается в исходное состояние), либо связи C—H (стадия 3). В последнем случае реакция заканчивается и получается продукт замещения водорода на X.



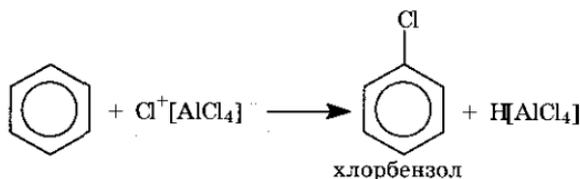
Большинство реакций ароматических соединений имеют именно такой механизм (*электрофильное замещение*, сокращенно S_E от англ. substitution electrophilic).

Рассмотрим некоторые из них.

1. *Галогенирование*. Происходит только в присутствии катализаторов — кислот Льюиса — безводных $AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$. Задача катализатора — поляризация молекулы галогена для образования электрофильного центра:



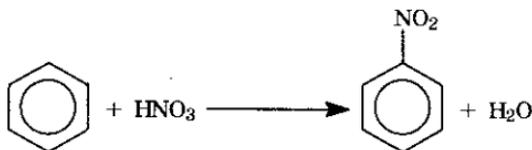
Образовавшаяся частица имеет электрофильный атом хлора, и происходит реакция:



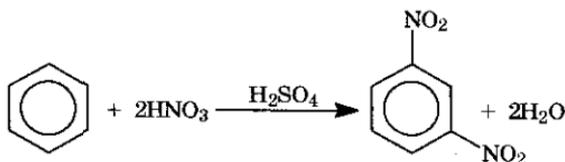
2. *Нитрование*. Осуществляется смесью азотной и серной кислот (*нитрующей смесью*). В нитрующей смеси происходит реакция:



В образовавшемся гидросульфате нитрония есть мощный электрофильный центр — ион нитрония NO_2^+ . Соответственно проходит реакция, общее уравнение которой:



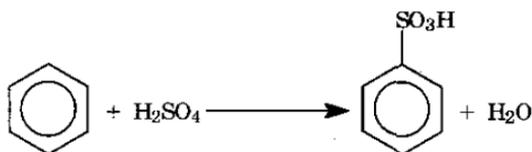
Нитрованием в дымящей азотной кислоте при $95^\circ C$ можно получить 1,3-динитробензол:



3. *Сульфирование.* В концентрированной дымящей серной кислоте за счет равновесия:



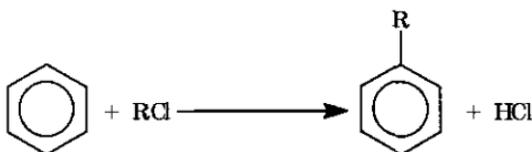
есть сильный электрофил SO_3H^+ , который вступает в реакцию с бензолом. В результате образуется бензолсульфокислота:



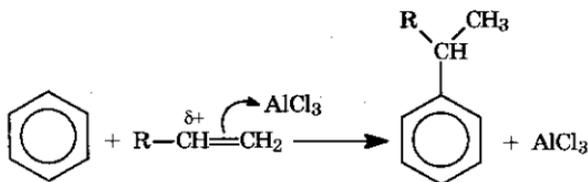
4. *Алкилирование по Фриделю-Крафтсу.* При взаимодействии бензола с алкилхлоридами или алкенами в присутствии кислот Льюиса (обычно галогенидов алюминия) получают алкилзамещенные бензолы. В случае алкилгалогенидов первая стадия процесса:



На второй стадии электрофильная частица (карбокатион) R^+ атакует π -систему:

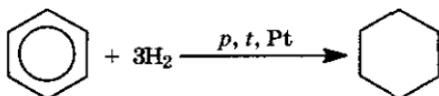


В случае алкенов кислота Льюиса поляризует двойную связь алкена с образованием электрофильного центра, который атакует π -систему бензола:

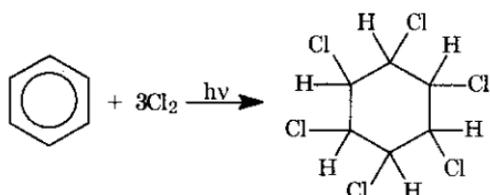


К неэлектрофильным реакциям относится:

1. *Гидрирование бензола.* Эта реакция идет с разрушением π -системы и требует жестких условий (высокое давление, температура, катализатор — платиновые металлы):



2. **Радикальное хлорирование.** В отсутствие кислот Льюиса и при жестком ультрафиолетовом облучении бензол может реагировать с хлором по радикальному механизму. При этом разрушается π -система и образуется продукт присоединения хлора — твердое вещество гексахлоран (гексахлорциклогексан):



3.3. Гомологи бензола

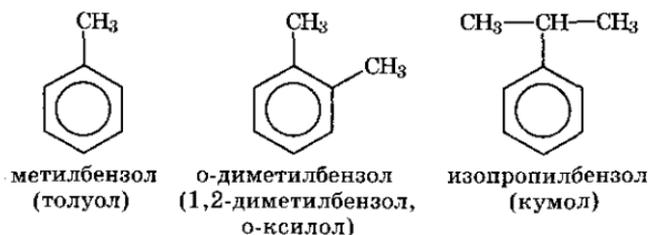
Производные бензола, которые можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода бензола алкильными радикалами, называют *гомологами бензола*. Их общая формула C_nH_{2n-6} . В молекулах гомологов бензола естественно выделяются две части — бензольное кольцо и боковая цепь.

Изомерия гомологов бензола определяется строением, составом и расположением алкильных радикалов.

3.3.1. Номенклатура

Названия гомологов бензола составляют из названия радикалов боковых цепей с добавлением слова «бензол». Изомеры с двумя заместителями в положениях 1, 2; 1, 3 и 1, 4 называются *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерами.

Многие гомологи бензола имеют тривиальные названия, например:



Ароматические радикалы C_nH_{2n-7} называют *арильными*. Радикал $C_6H_5CH_2$ называют *бензильным*. Группа C_6H_5 называется *фенильной* (от старинного названия бензола — фен).

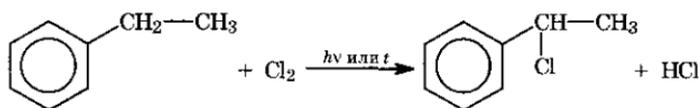
3.3.2. Физические свойства

Ближайшие гомологи бензола — бесцветные жидкости с характерным запахом, высшие гомологи — твердые вещества, их плотность меньше единицы. В воде они не растворяются, но легко смешиваются с неполярными растворителями. Жидкие гомологи бензола используют в качестве растворителей для неполярных органических веществ. Температуры плавления и кипения зависят от структуры: изомеры с разветвленными боковыми цепями кипят при более низких температурах, чем изомеры с нормальными алкильными радикалами.

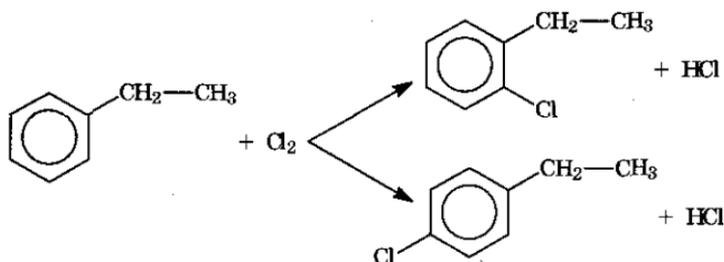
3.3.3. Химические свойства

В химических реакциях принимают участие как бензольные кольца, так и боковые цепи молекул гомологов бензола (аренов). Однако арены имеют ряд особых свойств, которые связаны со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное ядро, и наоборот.

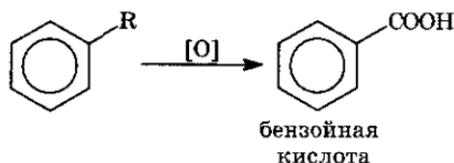
1. *Галогенирование*. В отсутствие катализаторов при нагревании или УФ-облучении на галоген замещаются только атомы водорода боковой цепи. Как и в случае алканов, реакция идет по *свободно-радикальному механизму*. Влияние бензольного кольца проявляется в том, что на галоген *всегда замещается атом водорода ближайшего к бензольному кольцу атома углерода* (т.к. радикал, получающийся при отрыве молекулы этого атома водорода, наиболее стабилен):



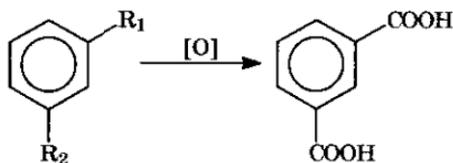
Замещение на галоген атома водорода бензольного кольца осуществляется только в присутствии катализаторов — кислот Льюиса. Как и в случае бензола, замещение идет по *механизму S_E* . Влияние алкильного радикала проявляется в том, что замещение проходит в *орто*- или *пара*-положениях относительно боковой цепи:



2. **Окисление.** Сильные окислители (например, перманганат калия) разрушают боковые цепи в молекулах гомологов бензола, не затрагивая бензольное ядро. Окисление приводит к образованию карбоксильной группы того атома углерода алкильного радикала, который непосредственно связан с бензольным кольцом. Окисление аренов с одной боковой цепью приводит к образованию *бензойной кислоты* (R — алкильный радикал):



Окисление гомологов, имеющих две боковые цепи, приводит к образованию двухосновных кислот (R_1, R_2 — алкильные радикалы):



3.4. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

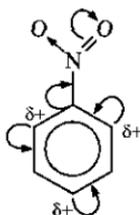
Электронное π -облако молекулы бензола совершенно симметрично, поэтому в реакциях электрофильного замещения положение заместителя в продукте реакции произвольно: все атомы углерода в молекуле бензола равноценны.

Введение в молекулу бензола любого заместителя нарушает симметрию π -системы, приводя к перераспределению электронной плотности в кольце. В результате реакционная способность

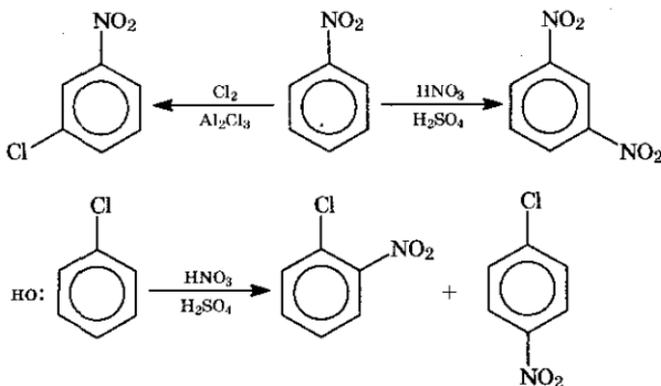
бензольного кольца изменяется, в нем появляются частично заряженные центры, которые и определяют место вступления в бензольное кольцо второго заместителя.

Итак, под влиянием индуктивного или мезомерного эффекта заместителя (влияние передается через систему σ - или π -связей заместителя, соответственно) электронная плотность бензольного кольца смещается. Направление смещения зависит от природы заместителя.

Электроноакцепторные заместители оттягивают π -электронную плотность на себя, сообщая тем самым бензольному кольцу частичный положительный заряд. Электронная плотность в ядре уменьшается, уменьшается и активность ядра в реакциях электрофильного замещения (*дезактивирующее действие заместителя*). Влияние *дезактивирующих заместителей* (это группы $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NR}_3^+$ и др.) выражается в том, что в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях, электронная плотность уменьшается (создаются частично заряженные положительные центры):

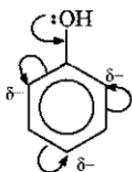


Поэтому большинство дезактивирующих заместителей — так называемые *мета-ориентанты* — они направляют атаку электрофильных частиц на мета-положения бензольного кольца:

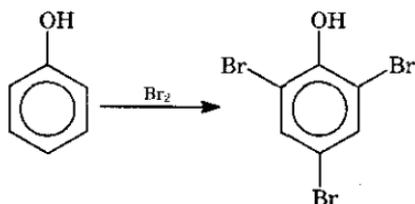


Галогены также относятся к группе дезактивирующих (электроакцепторных) заместителей, но они являются *орто-пара-ориентантами*.

Электронодонорные заместители, напротив, повышают электронную плотность сопряженной системы, оказывая на нее активизирующее действие, особенно в *орто- и пара-положениях*, где создаются центры с частичным отрицательным зарядом:



Поэтому активирующие группы являются *орто-пара-ориентантами* (это $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, алкильные и арильные заместители):



Орто-пара-ориентанты называют *ориентантами первого рода*, мета-ориентанты — *ориентантами второго рода*.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют *правилами ориентации*.

4

Спирты. Фенолы. Простые эфиры

Спиртами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу $-\text{OH}$.

В зависимости от строения углеводного скелета спирты разделяют на алифатические, алициклические и ароматические. В молекулах ароматических спиртов гидроксильная группа не связана непосредственно с атомом углерода бензольного кольца (например, бензиловый спирт — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$).

Если группа $-\text{OH}$ связана непосредственно с бензольным ядром, то такое соединение относят к классу *фенолов*.

По числу гидроксильных групп спирты разделяются на одно-, двух-, трех- и многоатомные. Многоатомные спирты называют *гликолями*.

Группа $-\text{OH}$ может быть связана с первичным, вторичным или третичным атомом углерода. Соответственно выделяют *первичные* (RCH_2OH), *вторичные* (R_2CHOH) и *третичные* (R_3COH) спирты.

4.1. Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда одноатомных предельных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

4.1.1. Номенклатура. Изомерия

Одноатомные алифатические спирты могут быть представлены как алканы, один из атомов водорода которых замещен на гидроксильную группу.

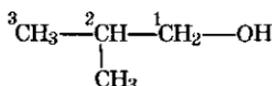
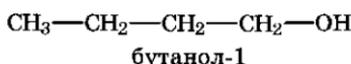
Названия спиртов образуют из названия соответствующих алканов с добавлением суффикса *-ол*. Ниже приведены названия первых членов гомологического ряда:

CH₃OH — метанолC₃H₇OH — пропанолC₂H₅OH — этанолC₄H₉OH — бутанол

Нумерацию цепи (самой длинной углеродной цепи, включающей гидроксильную группу) начинают с ближайшего к гидроксильной группе края. Распространена также заместительная номенклатура — в соответствии с ней название спирта производят от названия соответствующего углеводородного радикала с добавлением слова «спирт»: метиловый спирт, этиловый спирт.

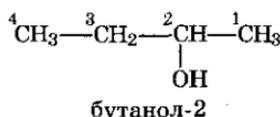
Структурная изомерия предельных одноатомных спиртов определяется строением углеродного скелета и положением OH-группы. Например, формуле C₄H₉OH соответствуют 4 изомера:

первичный спирт

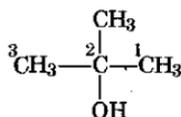


2-метилпропанол-1

вторичный спирт



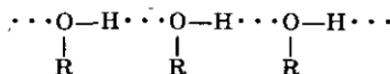
третичный спирт



2-метилпропанол-2

4.1.2. Физические свойства

В нормальных условиях низшие спирты (до C₁₅) — жидкости, высшие — твердые вещества. Температуры кипения спиртов существенно выше, чем температуры кипения алканов с близкой молекулярной массой. Например, $t_{\text{кип.}}$ (C₂H₅OH — этанол) = 78°C, а $t_{\text{кип.}}$ (C₃H₈ — пропан) = 42°C. Это объясняется тем, что в жидком состоянии молекулы спиртов ассоциированы за счет образования водородных связей:



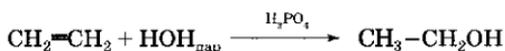
Испарение жидкости требует дополнительных затрат энергии на разрыв водородных связей. Разветвленные спирты кипят при более низких температурах, чем неразветвленные.

Низшие спирты хорошо растворяются в воде: их молекулы легко образуют водородные связи с молекулами воды. Метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением молекулярной массы (с ростом гидрофобного углеводородного радикала) растворимость спиртов в воде падает. В свою очередь, спирты являются хорошими растворителями для многих полярных (благодаря наличию полярной ОН-группы) и неполярных (благодаря наличию неполярного углеводородного радикала) веществ.

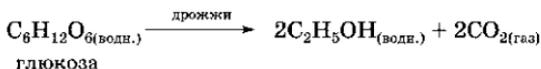
Характерной особенностью спиртов является их способность к образованию *azeotropic mixtures* с водой (azeotроп — нераздельно кипящая смесь нескольких веществ). Например, этанол образует азеотропную смесь с водой (95,6% C₂H₅OH; 4,4% H₂O), кипящую при температуре 78,1°C. Поэтому безводный (абсолютный) этанол получают перегонкой над осушителем, например, СаО.

4.1.3. Получение

1. *Гидратация алкенов* в кислой среде. Это наиболее распространенный промышленный метод получения спиртов. Каталитическая гидратация идет по механизму *электрофильного присоединения* в соответствии с правилом Марковникова:



2. *Ферментативный синтез* этанола (дрожжевое брожение углеводов):



Побочные продукты реакции — спирты C₃–C₅. *Дрожжи* — одноклеточные организмы, фермент зимаза которых катализирует реакцию.

3. *Гидролиз галогеналканов*. Реакция идет в присутствии щелочей по механизму *нуклеофильного замещения*



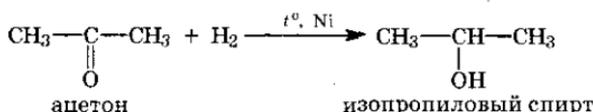
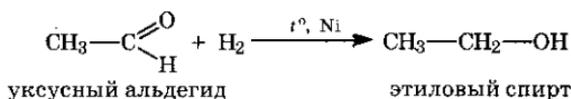
В общем смысле *реакция замещения* состоит в замене одной функциональной группы на другую:



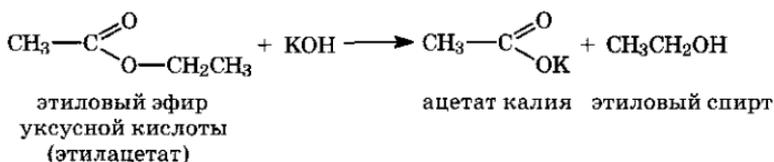
В реакциях *нуклеофильного замещения* (S_N — substitution nucleophilic) нуклеофил (реагент, предоставляющий электронную пару) атакует атом углерода, связанный с электроноакцепторным заместителем. Новая связь образуется за счет электронной пары нуклеофила (это может быть анион Y^- или нейтральная молекула Y : или HY :). Электронная пара разрывающейся связи удаляется вместе с уходящей группой. Механизм S_N реакций (они идут в одну или две стадии) и реакционная способность алкильного производного RX по отношению к нуклеофилу Y зависят от природы R , X и Y , а также от природы растворителя.



4. Восстановление карбонильных соединений, пары которых с водородом пропускают над катализатором (Ni). Первичные спирты получают восстановлением альдегидов, вторичные — восстановлением кетонов, например:



5. *Синтез спиртов из альдегидов и кетонов по реакции Гриньяра* (Глава 13.2. ч. II).
6. *Синтез спиртов из сложных эфиров* (кипячением последних с разбавленной кислотой или щелочью), например:



7. Получение метанола из природного газа

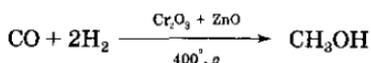
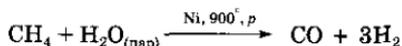
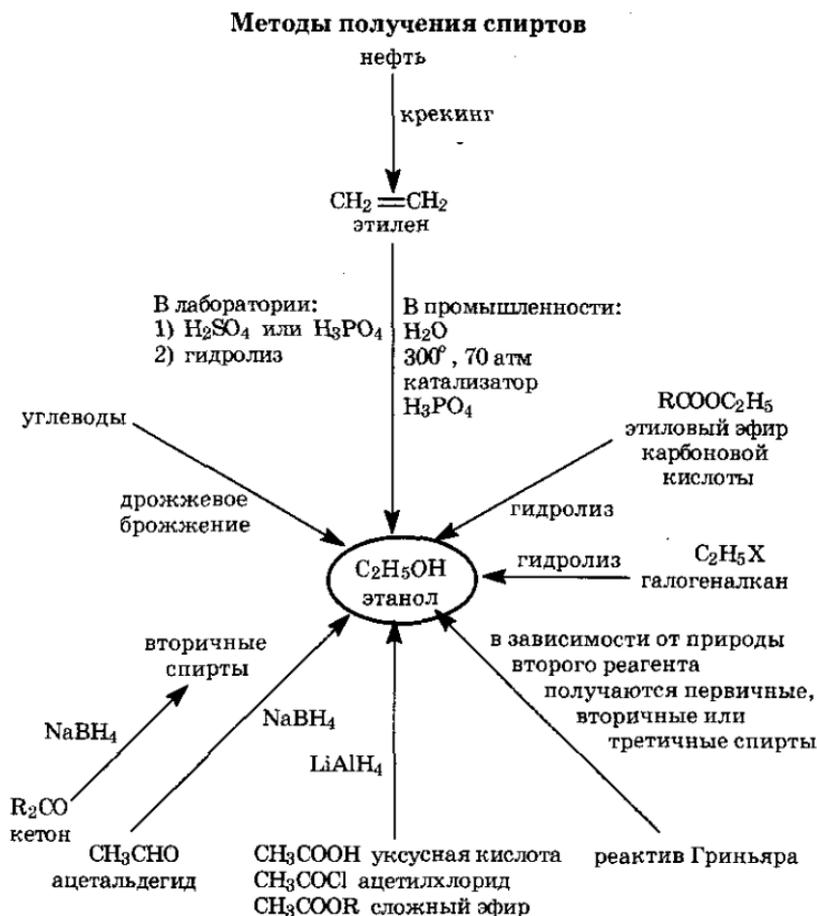


Схема промышленных и лабораторных методов получения спиртов приведена ниже:



4.1.4. Химические свойства

Химическая активность спиртов весьма высока, она обусловлена наличием в молекулах спиртов гидроксильной группы. Дело в том, что связь $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ весьма полярна, причем более электро-

отрицательный атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность от атомов углерода и водорода. Отсюда склонность спиртов к реакциям с гетеролитическим разрывом связи, причем в зависимости от условий возможен разрыв как связи С—О, так и связи О—Н. В результате спирты проявляют слабые *амфотерные свойства*: в зависимости от условий они реагируют как кислоты (очень слабые) или как основания (тоже слабые).

Реакции с разрывом связи RO—H.

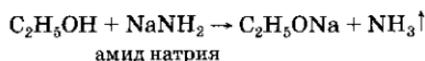
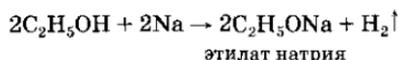
Кислотные свойства спиртов

Кислотные свойства спиртов выражены слабо, константа кислотной диссоциации (K_A) составляет только 10^{-18} — меньше, чем у воды:



Кислотные свойства в ряду спиртов первичные > вторичные > третичные убывают (из-за положительного индуктивного эффекта алкильных радикалов), уменьшаются они и с увеличением длины углеводородного радикала (причина та же).

а) Соли спиртов (*алкоголяты*, другое название — *алкоксиды*) получают при взаимодействии спиртов с металлическим натрием, гидридом калия (натрия) или амидом натрия (солью более слабой кислоты — аммиака):

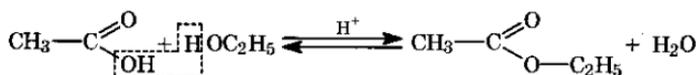


Поскольку вода — более сильная кислота, чем спирт, в присутствии воды алкоголяты гидролизуются:



б) Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами приводит к образованию сложных эфиров (*реакция этерификации*). Реакция проходит по механизму *нуклеофильного присоединения — отщепления* (см. Главы 5.3 и 7.5). В качестве нуклеофила выступает молекула спирта — она атакует атом углерода карбоксильной группы, несущий частичный положительный заряд. Интересно, что атом водорода отщепляется от спирта, а OH-группа — от кислоты (а не наоборот). Это показано методом

«меченых атомов» (см. Главу 3 ч. I). Реакции этерификации обратимы.



в) Количество «активного водорода» (водорода OH-группы) в спиртах определяют по реакции *Чугаева-Церевитинова* (по количеству выделившегося в реакции с метилмагниййодидом метана):



Реакции с разрывом связи R-OH.

Основные свойства спиртов

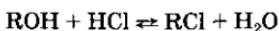
а) Спирты — слабые основания. Их основные свойства проявляются в том, что при взаимодействии с сильными кислотами они дают *соли оксония* (ион оксония подобен иону гидроксония — это протонированная молекула спирта):



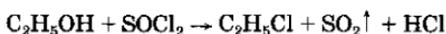
Если кислота — галогеноводородная, то отрыв молекулы от иона алкоксония приводит к образованию галогеноводорода:



Это реакция *нуклеофильного замещения* гидроксильной группы галогеном; третичные спирты реагируют быстро, вторичные и первичные — медленнее. Суммарное уравнение реакции:

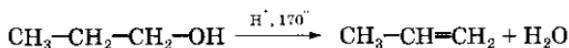


б) Взаимодействие спиртов с галогенидами фосфора или с тионилхлоридом также позволяет получить алкилгалогениды:



в) *Дегидратация спиртов*. Молекула воды может отщепляться от одной или двух молекул спирта. В первом случае дегидратация называется *внутримолекулярной*, а во втором — *межмолекулярной*.

В случае внутримолекулярной дегидратации образуется алкен (см. «Получение алкенов»):



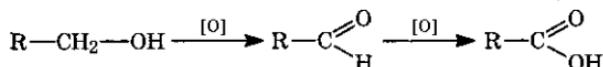
Межмолекулярная дегидратация происходит при нагревании спиртов с небольшими количествами серной кислоты. В этом случае из двух молекул спирта получается одна молекула простого эфира:



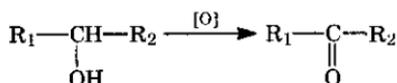
В целом скорость реакций, идущих с разрывом связи C-O, увеличивается в ряду: третичные спирты < вторичные < первичные.

Окисление спиртов

Первичные и вторичные спирты окисляются в соответствующие карбонильные соединения: первичные — в альдегиды и далее в кислоты с тем же числом атомов:



вторичные — в кетоны:



Окисление третичных спиртов (они более устойчивы к окислению) осуществляется кислым раствором перманганата или дихромата. При этом происходит разрыв углерод-углеродных связей и могут образовываться кетоны и карбоновые кислоты с меньшим числом атомов углерода, чем в молекуле исходного спирта.

При *горении* (исчерпывающее окисление) спиртов образуются углекислый газ и вода, например:

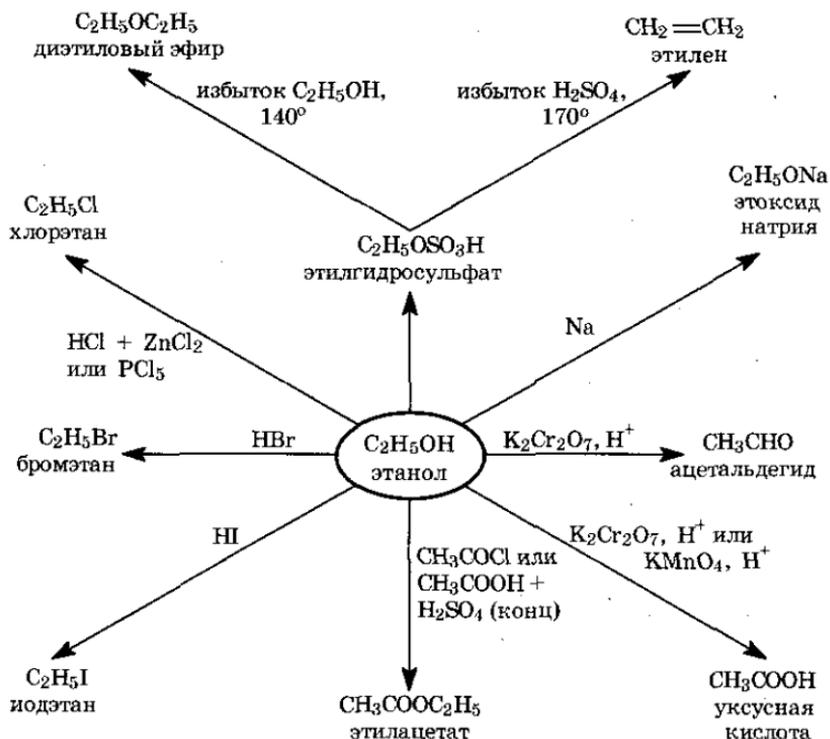


Схема реакций этанола (типичного представителя спиртов) приведена ниже.

4.1.5. Применение

Важнейшими представителями низших спиртов являются *метанол* и *этанол*. Метанол используют в качестве растворителя, а также в качестве сырья в синтезе метилирующих средств и

Схема реакций этанола, типичного представителя ряда алифатических спиртов



уксусной кислоты. Метанол крайне токсичен. Этанол также используют как сырье в органическом синтезе в качестве растворителя, а также в качестве сырья в пищевой промышленности.

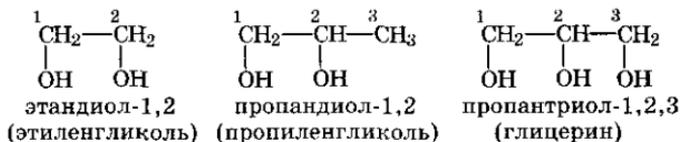
Высшие (жирные) спирты используют в качестве поверхностно-активных веществ и в качестве сырья при производстве пластификаторов и смазочных масел.

4.2. Многоатомные спирты

Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются этиленгликоль и глицерин.

Этиленгликоль — двухатомный спирт, общее название которых — *гликоли* (от греч. «гликос» — сладкий) или *диола*. В молекулах гликолей две группы $-OH$. Трехатомные спирты — *глицерины* (или *триолы*) содержат три гидроксильные группы.

Положение гидроксильных групп указывают цифрами, например:

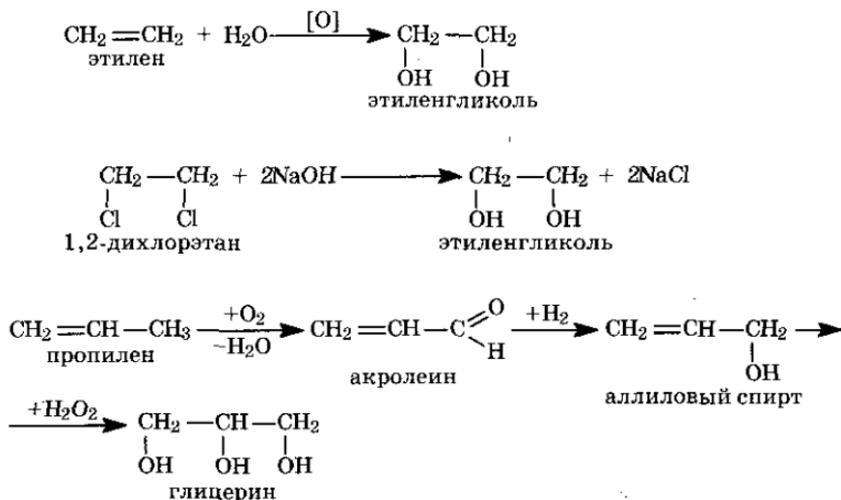


4.2.1. Физические свойства

Многоатомные спирты — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса (этиленгликоль ядовит), хорошо растворимые в воде и плохо — в неполярных растворителях. Они имеют высокие температуры кипения (этиленгликоль $t_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$, глицерин $t_{\text{кип}} = 290^\circ\text{C}$), их плотности больше единицы: 1,11 и 1,26 г/см³ для этиленгликоля и глицерина соответственно.

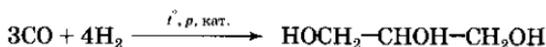
5.2.2. Получение

Как и одноатомные, двух- и трехатомные спирты получают, исходя из алкенов, алкилгалогенидов и т.д., например:



Интересен каталитический способ получения этиленгликоля и глицерина из синтез-газа:



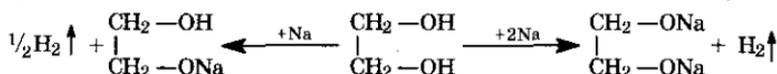


Глицерин также получают гидролизом жиров и масел, хотя в настоящее время этот метод утрачивает свое значение.

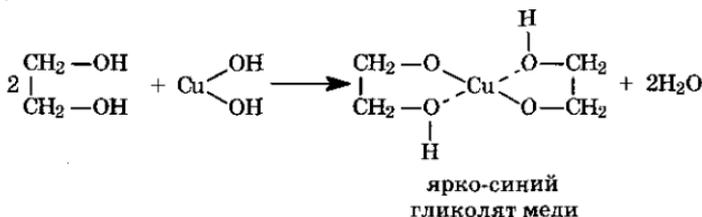
4.2.3. Химические свойства

Химическое поведение многоосновных спиртов подобно их одноосновным аналогам, однако наличие большего, чем одна, числа OH-групп приносит свои особенности.

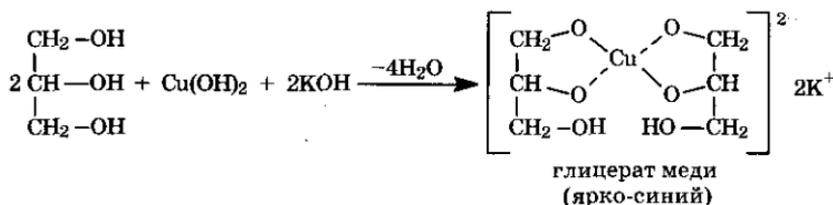
Например, как кислоты, многоосновные спирты сильнее одноосновных (за счет отрицательного индуктивного эффекта дополнительных OH-групп). Поэтому многоатомные спирты (в отличие от одноатомных) реагируют не только с щелочными металлами, но и со щелочами (с образованием солей — *гликолятов* и *глицератов*):



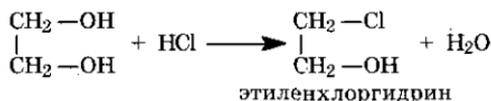
Этиленгликоль реагирует также с гидроксидами тяжелых металлов. Образование ярко-синего гликолята меди при взаимодействии со свежееосажденным гидроксидом меди — *качественная реакция на гликоли*:



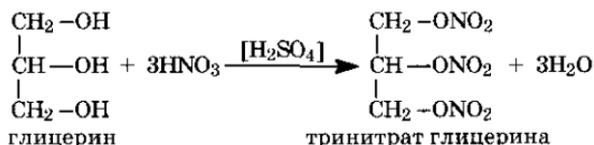
Аналогичная реакция с глицерином и другими многоосновными спиртами (число OH-групп больше двух) идет только в присутствии щелочи:



При взаимодействии с хлоро- или бромоводородом одна из OH-групп этиленгликоля замещается на галоген (вторая замещается труднее — только под действием PCl_5 или SOCl_2):



При взаимодействии многоосновных спиртов с кислотами образуются сложные эфиры, например, эфир глицерина и азотной кислоты (*тринитрат глицерина* — «*нитроглицерин*»¹):



В обычных условиях «нитроглицерин» — взрывчатая жидкость ($t_{\text{пл}} = 13^\circ\text{C}$). Ее спиртовые растворы устойчивы и широко применяются в качестве лекарственного средства. Разложение «нитроглицерина» — очень экзотермическая реакция (3000°C), идущая с резким увеличением объема системы:



Дегидратация многоатомных спиртов может приводить к образованию циклических структур:



4.2.4. Применение

Этиленгликоль (50%-ный водный раствор) используют для приготовления антифризов — незамерзающих жидкостей (до -34°C) для охлаждения автомобильных двигателей в зимнее время. Этиленгликоль применяют также при синтезе полимерных материалов (например, лавсана).

Глицерин широко используют в кожевенной, текстильной, пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

На основе нитроглицерина готовят взрывчатые вещества (*динамиты*) и лекарственные препараты (сердечно-сосудистые средства).

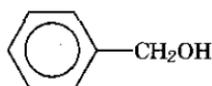
Сорбит (шестиатомный спирт) — популярный заменитель сахара для больных сахарным диабетом.

1 Неверное название, т.к. в нитросоединениях группа $-\text{NO}_2$ непосредственно связана с атомом углерода.

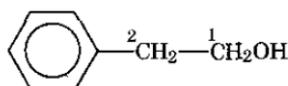
4.3. Ароматические спирты

Молекулы *ароматических спиртов* содержат бензольное кольцо, отделенное от гидроксильной группы одним или несколькими насыщенными атомами углерода.

Простейшие представители ароматических спиртов — фенилметанол и 2-фенилэтанол:



фенилметанол
(бензиловый спирт)



2-фенилэтанол

Наиболее реакционноспособной группой ароматических спиртов является гидроксигруппа. Поэтому по свойствам и методам синтеза ароматические спирты весьма близки спиртам алифатическим.

Подробное рассмотрение этого класса соединений не входит в рамки данного курса. Основные реакции представлены на схеме.

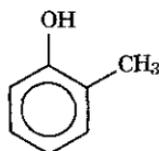
4.4. Фенолы

4.4.1. Общее рассмотрение

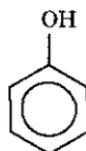
Фенолами называют гидроксилсодержащие ароматические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с бензольным кольцом. По числу гидроксильных групп различают одно-, двух- и многоатомные фенолы:



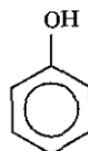
фенол
(гидроксibenзол)



2-метилфенол
(о-крезол)

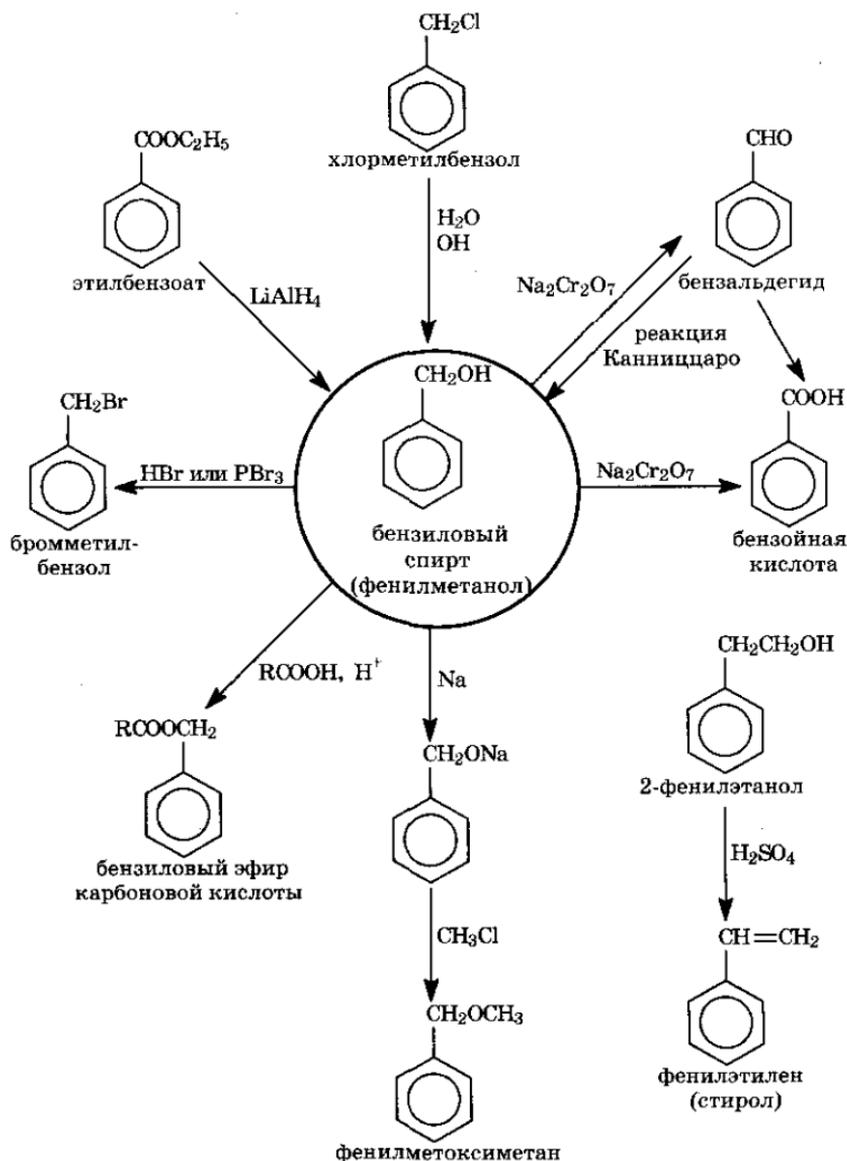


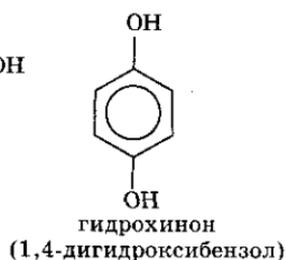
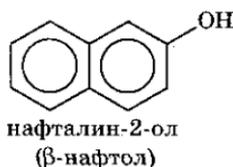
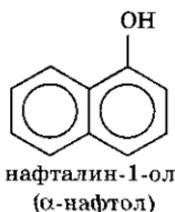
4-хлорфенол



4-нитрофенол

Схема методов синтеза и реакций ароматических спиртов





Номенклатура ИЮПАК сохранила тривиальное название «фенол». Нумерацию атомов углерода в фенолах начинают с OH-группы и продолжают в такой последовательности, чтобы заместители получили наименьшие номера.

Изомерия фенолов обусловлена положением OH-группы и заместителей.

Простейшим и важнейшим представителем класса является фенол, свойства которого рассмотрены ниже.

4.4.2. Строение фенола

В молекуле фенола неподеленная пара электронов атома кислорода вступает в сопряжение с π -электронами бензольного кольца, частично втягиваясь в π -электронную систему бензольного кольца (+M-эффект): π -орбиталь кислорода образует единую π -систему с ароматическим кольцом (рис. 44). В результате:

- 1) электронная плотность бензольного ядра увеличивается, особенно в орто- и пара-положениях, что проявляется в высокой активности фенола в реакциях электрофильного замещения; и
- 2) электронная плотность σ -связи O—H смещается от водорода к кислороду и гидроксигруппа приобретает кислотные свойства.

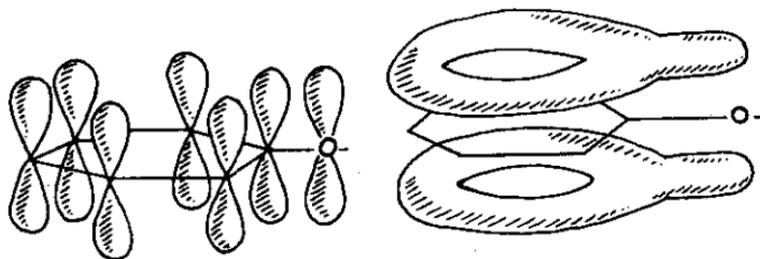
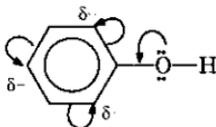


Рис. 44. Взаимодействие между электронами орбитали отрицательно заряженного атома кислорода и ароматического кольца в фенолят-анионе.

ва. Последнее проявляется в высокой подвижности атома водорода и его способности к замещению:



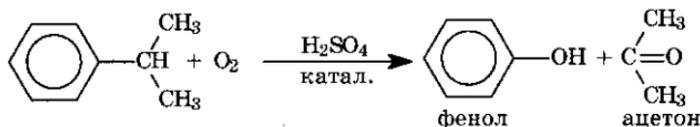
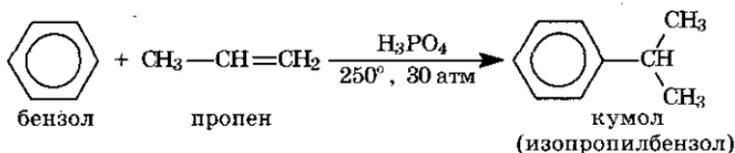
4.4.3. Физические свойства и применение фенола

Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом ($t_{\text{пл}} = 41^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 182^\circ\text{C}$). При хранении фенол приобретает розоватый оттенок. В холодной воде фенол растворим плохо, но при нагревании до 70°C растворяется в воде полностью. Образует водородные связи. Очень гигроскопичен: во влажном воздухе кристаллы «расплываются».

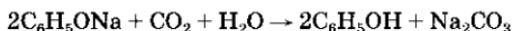
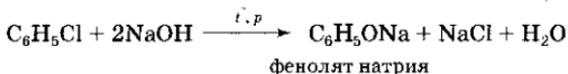
Смесь фенола с водой называют карболовой кислотой — ее применяли в качестве антисептика. В последнее время доказано канцерогенное действие фенола.

4.4.4. Получение фенола

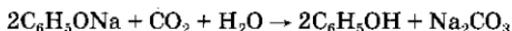
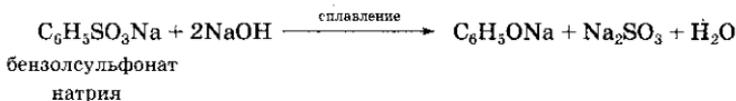
1. Каталитическое окисление кумола (изопропилбензола). Кумол предварительно синтезируют из бензола и пропена, полученных крекингем нефти:



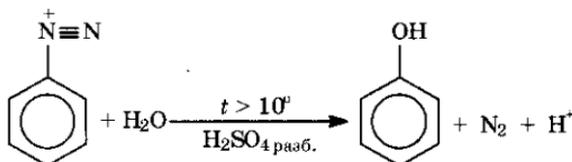
2. Получение из галогенбензолов:



3. Получение из бензолсульфоната натрия через фенолят натрия:



4. Получение из солей диазония (лабораторный метод):

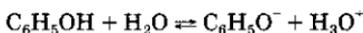


4.4.4. Химические свойства фенола

Реакции фенола удобно разделить на реакции гидроксильной группы и реакции замещения в ароматическом кольце.

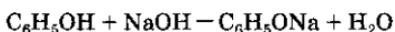
Реакции гидроксильной группы

Выше (гл. 4.1.2) мы упоминали о том, что благодаря участию OH-группы в системе сопряжения бензола атомы водорода гидроксильной группы подвижны и легко замещаются. Поэтому фенол проявляет свойства *слабой кислоты* ($\text{pK}_a = 10,0$), однако как кислота фенол сильнее спиртов ($\text{pK}_a \approx 16,0$):

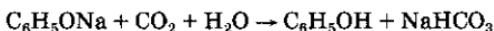


Введение в молекулу фенола заместителей может как ослабить, так и усилить кислотные свойства фенола (в зависимости от природы заместителя). *Электронодонорные* заместители (например, $-\text{CH}_3$) уменьшают кислотность фенола, *электроноакцепторные* ($-\text{NO}_2$, Cl и т.д.) — увеличивают. Например, 2,4,6-тринитрофенол — очень сильная кислота ($\text{pK}_a = 0,42$).

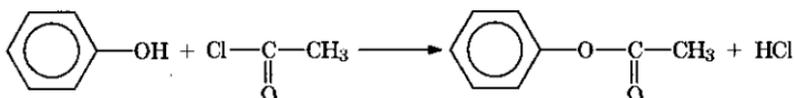
а) Фенолы взаимодействуют со щелочными металлами и щелочами с образованием солей — *фенолятов*:



б) Как кислота фенол слабее угольной кислоты: последняя вытесняет фенол из солей:



- в) *Сложные эфиры* фенола можно получить по реакции фенола с ангидридами или хлорангидридами кислот (но не взаимодействием кислот с фенолом):



- г) *Простые эфиры фенолов* получают действием фенолятов на алкилгалогениды (*синтез Вильямсона*):



- д) Замещение гидроксильной группы на водород (восстановление гидроксильной группы) при перегонке фенола с цинковой пылью:

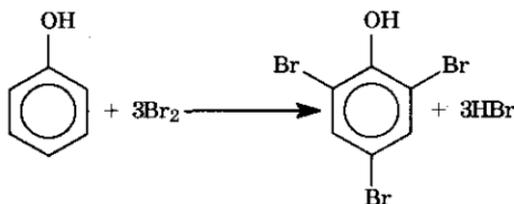


Реакции бензольного кольца

- а) *Реакции электрофильного замещения*. Гидроксильная группа является электронодонорным заместителем (+М-эффект ОН-группы сильнее ее -I-эффекта), поэтому реакции электрофильного замещения водорода в бензольном кольце у фенола протекают значительно легче, чем у бензола. Поскольку ОН-группа является сильным орто-пара-ориентантом (Глава 3.4), то реакционная способность бензольного кольца в молекуле фенола наиболее высока в орто- и пара-положениях.

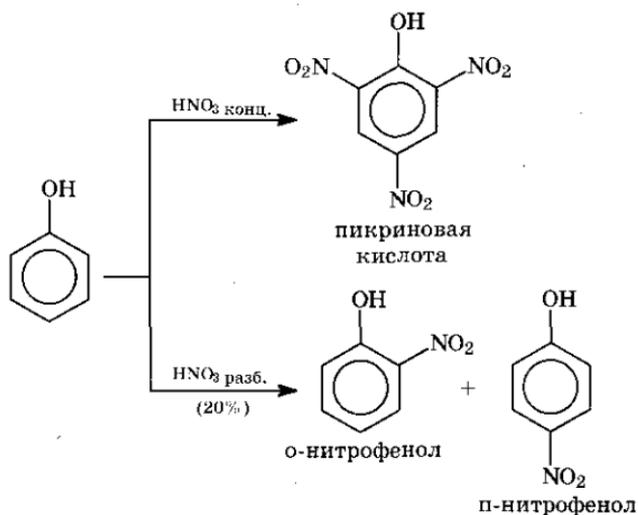
Галогенирование

Действие на фенол бромной воды приводит к образованию белого осадка 2,4,6-трибромфенола (*качественная реакция на фенолы*¹):

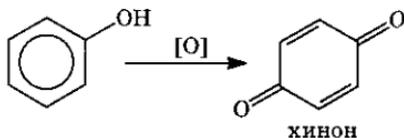


1 Еще *качественная реакция на фенолы* — образование комплексного иона с хлоридом железа(III) — ярко-фиолетовое окрашивание

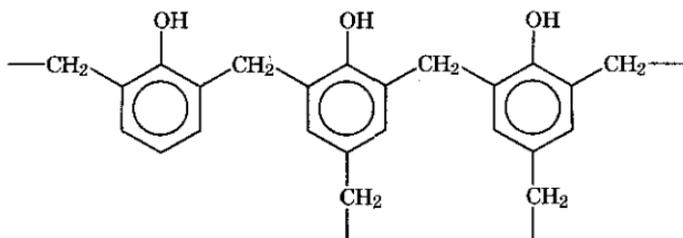
Нитрование



б) Окисление. Фенол легко окисляется даже кислородом воздуха (поэтому при стоянии на воздухе он постепенно розовеет). При действии сильных окислителей образуется *хинон*:



в) Конденсация фенола с альдегидами протекает за счет *водородов в орто- и пара-положениях*. Конденсация фенола с формальдегидом приводит к образованию высокомолекулярного соединения разветвленной трехмерной структуры — *фенолформальдегидной смолы*:



г) Фенол легко *гидрируется* в присутствии никелевого катализатора:

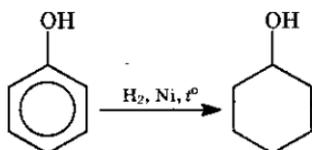


Схема реакций фенола приведена ниже.

4.5. Простые эфиры

4.5.1. Общее рассмотрение

Простыми эфирами называют соединения, в молекулах которых два углеводородных радикала связаны атомом кислорода $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. Если радикалы R и R' — одинаковые, то эфир называют *симметричным*, если разные — *несимметричным* (смешанным).

Общая формула *алифатических* эфиров $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ — они изомерны одноатомным спиртом. В молекулах *ароматических* эфиров по крайней мере один из углеводородных радикалов — арильный: $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$, где R — алкильная или арильная группа.

Названия простых эфиров составляют из названий радикалов: часто используют тривиальные названия.

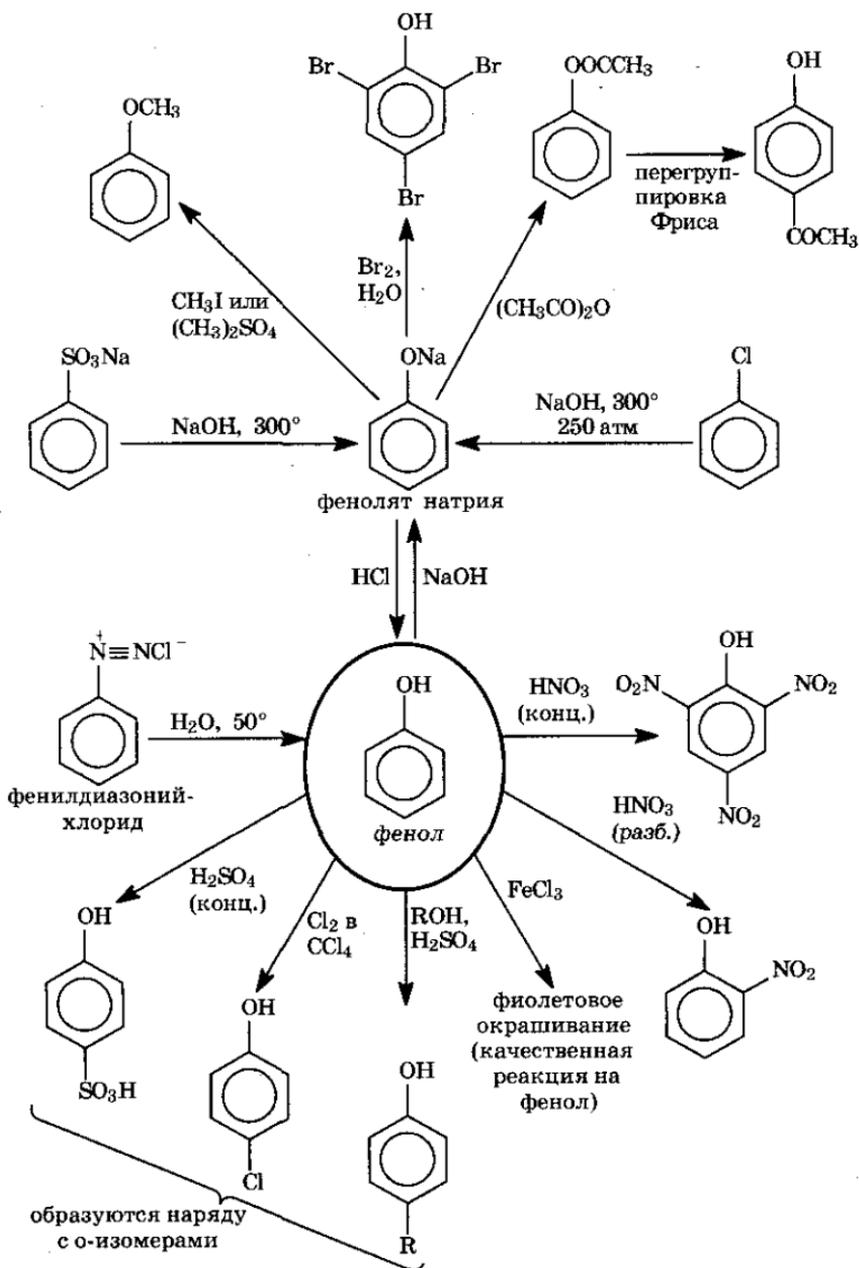
Изомерия простых эфиров обусловлена строением и составом радикалов. Ниже приведены некоторые примеры:

$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	диметиловый эфир (метоксиметан)
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	метилэтиловый эфир (метоксиэтан)
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	диэтиловый (серный) эфир (этоксиэтан)
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	метилпропиловый эфир (метоксипропан)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$	метилфениловый эфир (метоксибензол, анизол)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	дифениловый эфир (феноксibenзол)

4.5.2. Физические свойства

Простые эфиры не образуют водородных связей, поэтому они кипят при более низких температурах, чем изомерные им спирты. Низшие простые эфиры — газы или легколетучие жидкости, часто с приятным запахом, — все они легко воспламеняются. В воде простые эфиры растворяются плохо, но сами являются хоро-

Схема реакций фенола

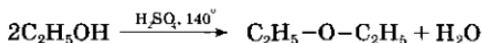


шими растворителями для многих органических веществ. Плотность эфиров меньше единицы. Пары эфира тяжелее воздуха. Для диэтилового эфира: $t_{пл} = -116^\circ\text{C}$, $t_{кпл} = 34,6^\circ\text{C}$; пары в смеси с воздухом взрывоопасны.

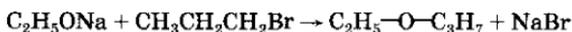
4.5.3. Получение

Рассмотрим методы получения простых эфиров на примере диэтилового эфира.

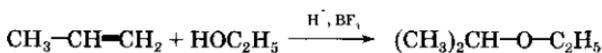
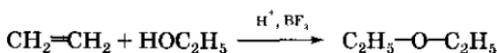
1. Дегидратация этанола



2. Синтез Вильямсона (взаимодействие алкоголятов с алкилгалогенидами). Важнейший способ получения простых эфиров, особенно несимметричных, в лабораторных условиях:



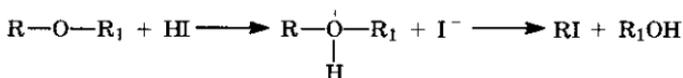
3. Присоединение спиртов к алкенам (по правилу Марковникова):



4.5.4. Химические свойства

Химическая активность простых эфиров невысока, они довольно инертны. Связи С-О весьма прочны и расщепляются с трудом. С разбавленными кислотами и щелочами простые эфиры не реагируют. Из реакций отметим следующие.

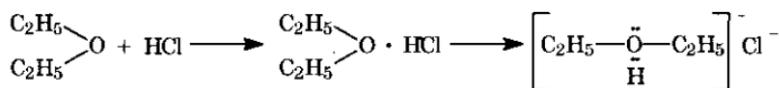
1. Разложение простых эфиров иодоводородом при нагревании (иод соединяется с *низшим* радикалом):



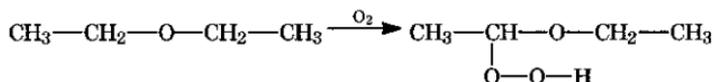
В избытке HI реакция идет с образованием смеси двух иодалканов, т.к.



HCl и HBr (отчасти) не разрушают простые эфиры, но дают с ними продукты присоединения:



2. *Аутоокисление* (самоокисление) на воздухе с образованием взрывоопасных пероксидов (поэтому эфир перегоняют над восстановителем — Na_2SO_3):

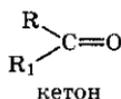
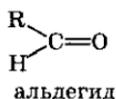


5

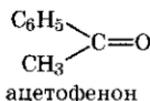
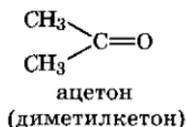
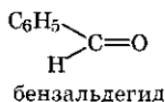
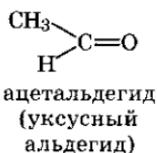
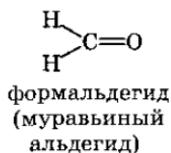
Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны

5.1. Общее рассмотрение

Карбонильными называют органические соединения, в молекуле которых имеется *карбонильная группа* $>C=O$. В молекулах *альдегидов* карбоксильная группа связана с атомом водорода и органическим радикалом (группа $-CH=O$ называется альдегидной). *Кетоны* содержат карбонильную группу, связанную с двумя углеводородными радикалами:



Углеводородные радикалы могут быть алифатическими, алициклическими или ароматическими. У первого представителя гомологического ряда альдегидов радикалом является водород. Некоторые альдегиды и кетоны представлены ниже:



Другое название карбонильной группы — *оксогруппа*, альдегиды и кетоны — *оксосоединения*. Молекула оксосоединения может содержать одну или несколько оксогрупп.

Здесь будут рассмотрены только предельные алифатические альдегиды и кетоны, имеющие одну карбонильную группу. Их общая формула $C_nH_{2n}O$.

Названия альдегидов образуют, прибавляя суффикс *-аль* к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода, что и у самой длинной углеродной цепи в молекуле альдегида, включающей карбонильную группу. Нумерацию цепи начинают с ближайшего к оксогруппе конца цепи. Аналогично называют и *кетоны*, но прибавляя суффикс *-он*. Кетоны называют также по наименованию связанных с карбонильной группой радикалов. Часто используют тривиальные названия некоторых оксосоединений (например, формальдегид $H_2C=O$). Названия и формулы некоторых альдегидов и кетонов представлены ниже:

H_2CO	Метаналь (формальдегид)
CH_3CHO	Этаналь (ацетальдегид, уксусный альдегид)
$CH_3(CH_2)_3CHO$	Пентаналь
$C_6H_5CH_2CHO$	Фенилэтаналь
C_6H_5CHO	Бензолкарбальдегид (бензальдегид)
CH_3COCH_3	Пропанон (ацетон)
$CH_3COCH_2CH_3$	Бутанон (метилэтилкетон)
$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	Пентан-2-он
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	Пентан-3-он
$C_6H_5COCH_3$	Ацетофенон

Изомерия карбонильных соединений определяется строением углеродного скелета и положением карбонильной группы (только для кетонов начиная с $C_5H_{10}O$). Возможна межклассовая изомерия между альдегидами и кетонами.

5.2. Строение карбонильной группы

В карбонильной группе атом углерода связан с тремя другими атомами с помощью трех σ -связей. Поскольку эти связи используют sp^2 -орбитали, они расположены в одной плоскости под углом 120 друг к другу. Дополнительная π -связь между атомами кислорода и углерода образована за счет перекрывания их π -орбиталей. Электроны двойной связи, особенно более подвижной π -связи, сильно сдвинуты в сторону более электроотрицательного атома кислорода (рис. 45).



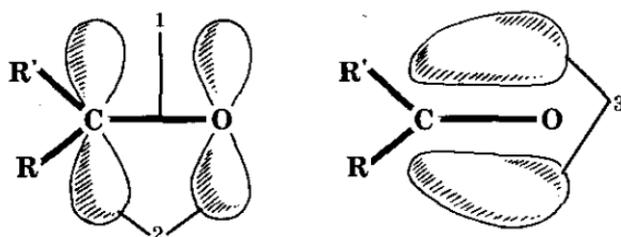


Рис.45. Электронное строение карбонильной группы. 1 — σ -связь, 2 — p -орбиталь, 3 — π -связь.

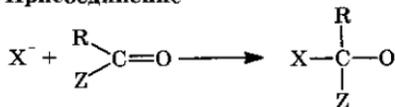
Высокая полярность карбонильной группы обуславливает ее большой дипольный момент (2,3–2,8 Д), который значительно больше, чем у связи C–Cl. Именно поляризуемостью двойной связи и наличием частичного положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы объясняется большая часть химических и физических свойств альдегидов и кетонов. Так, температуры кипения их обычно на 50–80° выше по сравнению с углеводородами той же молекулярной массы, но ниже, чем у соответствующих спиртов.

5.3. Реакция с нуклеофилами

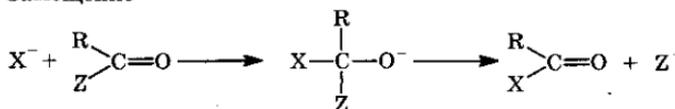
Нуклеофилы — это анионы или молекулы, которые, участвуя в реакции, отдают свою пару электронов на образование новой связи. Общая особенность такой реакции — атака нуклеофила по электронодефицитному центру, например, такому, как атом углерода карбонильной группы (электрофил). Таким образом, нуклеофилы являются донорами электронов, а электрофилы — акцепторами электронов.

Нуклеофильное присоединение и замещение у карбонильного атома углерода — очень важный класс органических реакций:

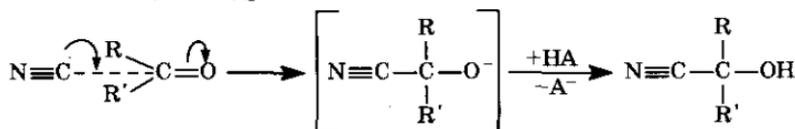
Присоединение



Замещение



Для альдегидов и кетонов наиболее характерны реакции *нуклеофильного присоединения* (A_N — addition nucleophilic). Например, синильная кислота реагирует с альдегидами и кетонами с образованием циангидринов:



Атака нуклеофила $\text{N}\equiv\text{C}^-$ по углероду карбонильной группы приводит к смещению π -электронной пары к кислородному атому. В переходном состоянии атом кислорода приобретает электроны и отрицательный заряд, а атом углерода переходит в тетрагональное состояние, образуя четыре σ -связи. Именно способность кислорода приобретать отрицательный заряд — главная причина реакционной способности карбонильной группы.

Альдегиды, как правило, более реакционноспособны, чем кетоны в реакциях нуклеофильного присоединения. Это различие определяется *пространственными* и *электронными* факторами. Наличие в кетонах двух алкильных (или арильных) групп создает стерические препятствия для образования промежуточного продукта (см. Главу 6.4). Кроме того, в отличие от атома водорода в альдегидах, алкильная группа в кетонах является лучшим донором и заметно снижает электрофильность карбонильного углерода. В целом электронодонорные заместители у $>\text{C}=\text{O}$ группы снижают ее активность в реакциях нуклеофильного присоединения. Наиболее активна оксогруппа формальдегида.

5.4. Кето-енольная таутомерия

Для альдегидов и кетонов характерно явление *кето-енольной таутомерии*. Не останавливаясь на явлении подробно, отметим только, что *таутомерами* называют структурные изомеры, существующие в равновесном состоянии.

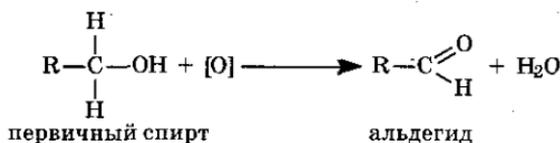
Изомеры отличаются друг от друга местом присоединения атома водорода. Например, в случае ацетона наблюдается равновесие:



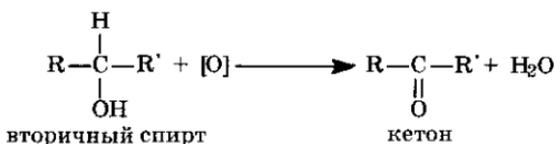
Структура с OH-группой у двойной связи называется *енолом*. Обычно равновесие сильно сдвинуто в сторону кетонной формы, где водород связан с углеродом.

5.5. Способы получения

1. Наиболее распространенный способ получения карбонильных соединений — *окисление спиртов*. Альдегиды получают окислением первичных спиртов:

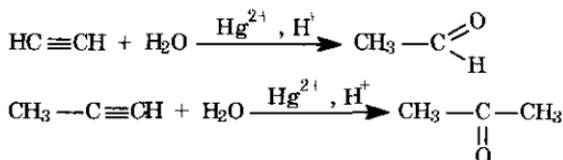


вторичные спирты окисляются до кетонов:

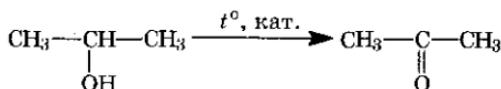


Окислители: в промышленности — кислород воздуха в присутствии катализатора, в лаборатории — хромовая смесь или перманганат калия.

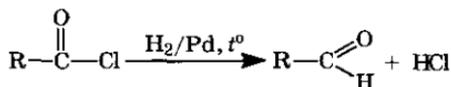
2. *Гидратация алкинов* в кислой среде в присутствии солей ртути(II) (*реакция Кучерова*). Из ацетилена получается ацетальдегид, из его гомологов — метилкетоны:



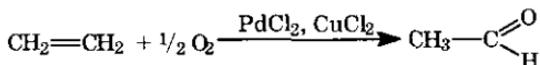
3. *Каталитическое дегидрирование спиртов* (Cu, Ag, Cr, Ni и т.д.):



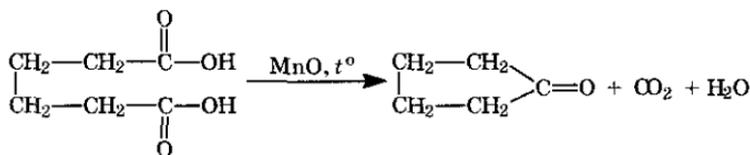
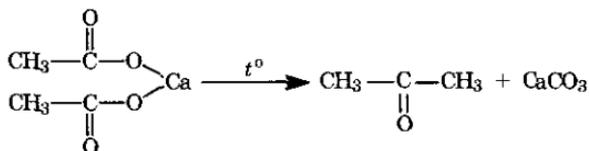
4. Альдегиды получают восстановлением хлорангидридов карбоновых кислот:



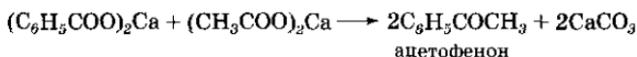
5. Окисление алкенов кислородом воздуха (катализаторы — PdCl₂ и CuCl₂):



6. Декарбоксилирование карбоновых кислот и их солей (кальциевых и бариевых). Метод позволяет получить кетоны с открытой и замкнутой цепью:

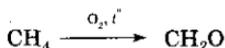


а также несимметричные кетоны:



также образуется (CH₃)₂CO (ацетон) и (C₆H₅)₂CO (бензофенон).

7. Формальдегид в промышленности получают каталитическим окислением метана:



8. Ацетон получают кумольным методом (Глава 3.1.1).

5.6. Физические свойства

При обычных условиях все альдегиды и кетоны, за исключением формальдегида, являются жидкостями или твердыми веществами. Они имеют более низкие температуры кипения по сравнению с

Реакции присоединения

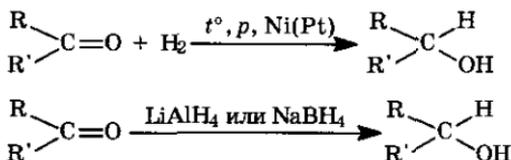
Наличие полярной карбонильной группы в молекулах альдегидов и кетонов определяет их активность в *реакциях нуклеофильного присоединения*. Электронодонорные и (или) объемные заместители уменьшают активность оксосоединений в реакциях присоединения (см. 5.3). Электроноакцепторные заместители, напротив, увеличивают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, чем увеличивают ее активность в реакциях нуклеофильного присоединения:



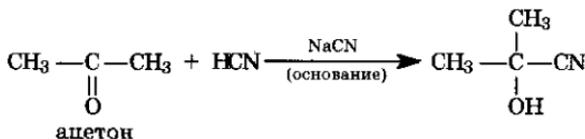
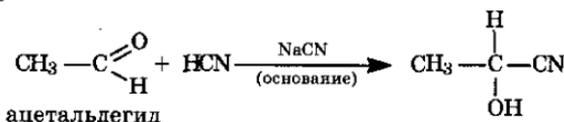
Проведение реакции в кислой среде также приводит к повышению ее скорости за счет возрастания положительного заряда на атоме углерода оксогруппы (она протонируется):



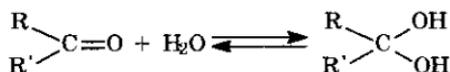
а) *Присоединение водорода* (восстановление оксосоединений). Водород, алюмогидрид лития или боргидрид натрия восстанавливают альдегиды до первичных спиртов и кетоны — до вторичных.



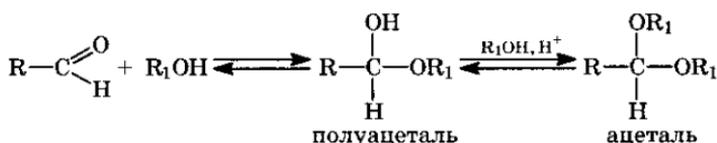
б) *Присоединение циановодородной (синильной) кислоты* к альдегидам и кетонам приводит к образованию циангидринов (гидроксонитрилов или нитрилов α -гидроксикислот). Эту реакцию обычно используют для удлинения углеродной цепи (на один атом углерода). Реакцию проводят в присутствии цианида (калия или натрия), т.к. HCN мало диссоциирован, или в присутствии основания.



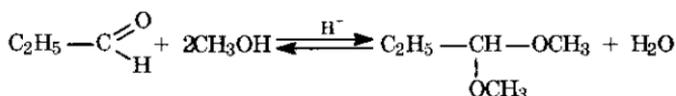
в) *Присоединение воды* по связи C=O легко проходит при комнатной температуре без катализатора:



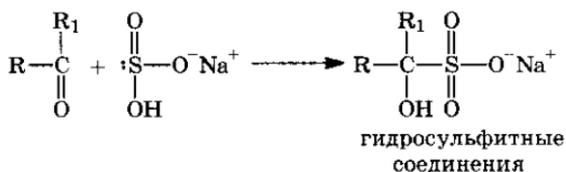
г) *Присоединение спиртов*. При взаимодействии альдегидов со спиртами могут образовываться полуацетали и ацетали. *Полуацетали* представляют собой соединения, в которых при одном атоме углерода содержится гидроксильная и алкоксильная группа. К *ацеталам* относят вещества, в молекулах которых содержится атом углерода с двумя алкоксильными заместителями.



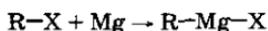
Ацетали, в отличие от альдегидов, более устойчивы к окислению. Благодаря обратимости взаимодействия со спиртами его часто используют в органическом синтезе для «защиты» альдегидной группы:



д) *Присоединение гидросульфитов* приводит к образованию кристаллического производного, из которого карбонильное соединение может быть регенерировано. Этот метод используют для очистки альдегидов и кетонов, а также для выделения их из смесей:

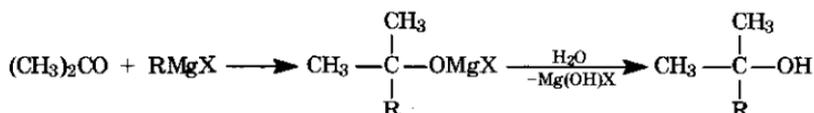


е) *Присоединение реактива Гриньяра*. Реактивами Гриньяра называют магнийорганические соединения с общей формулой R-Mg-X, где R — углеводородный радикал, X — галоген. Их получают по реакции

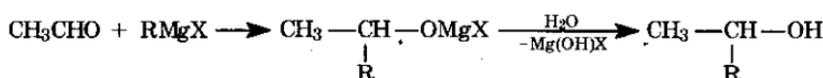


При взаимодействии реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями и последующем гидролизе продукта присоединения образуются спирты.

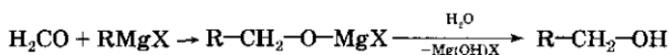
При этом по реакции с кетонами получают третичные спирты



по реакции со всеми алифатическими альдегидами (кроме формальдегида) получают вторичные спирты

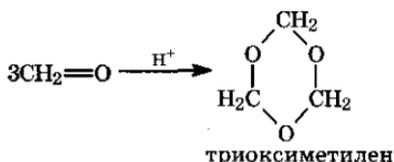
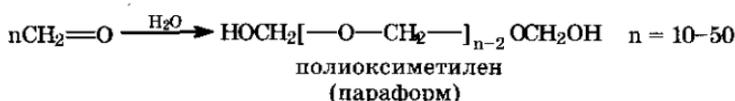


а при реакции с формальдегидом — первичные



Реакция полимеризации

Разрыв двойной связи карбонильной группы может приводить к полимеризации альдегидов с образованием линейных и (или) циклических продуктов. Например:

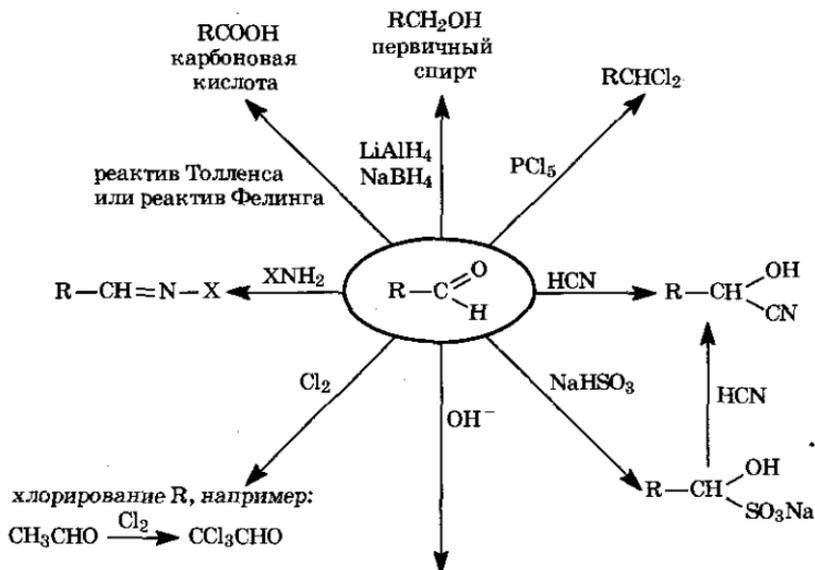


Реакция поликонденсации

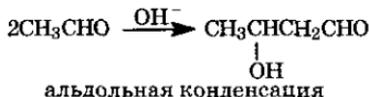
Для кетонов и особенно для альдегидов характерны реакции конденсации и поликонденсации. Объем издания и рамки школьной программы не позволяют остановиться на этом вопросе. Отметим только реакцию поликонденсации формальдегида с фенолом, в результате которой образуются фенолформальдегидные смолы (см. Главы 4 и 12).

Схемы реакций альдегидов и кетонов приведены ниже.

Схема реакций альдегидов



альдегиды, имеющие α -водородные атомы:



альдегиды, не имеющие α -водородных атомов:



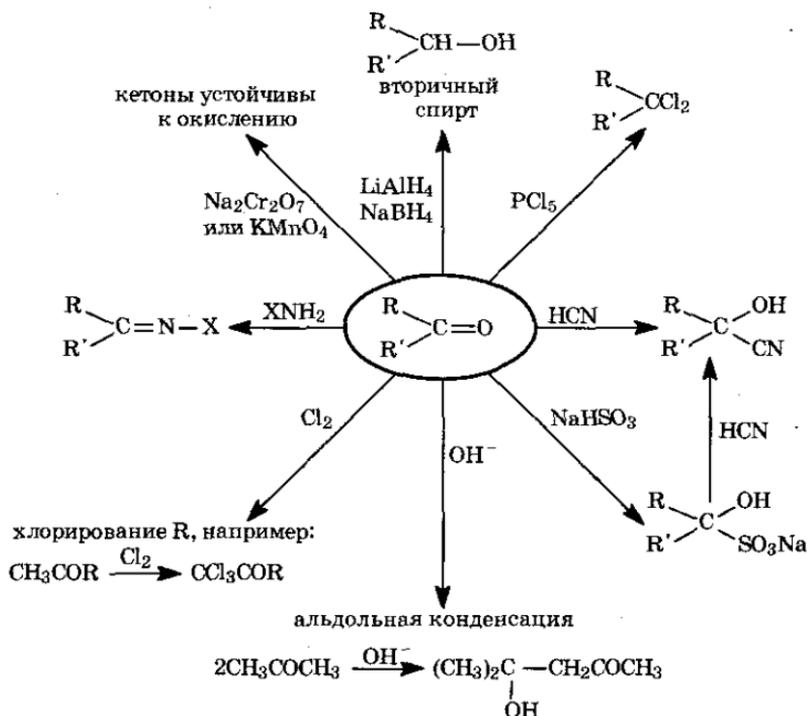
5.8. Применение

Формальдегид используют для получения полимерных материалов — фенолформальдегидных смол, полиформальдегида (параформа). Он токсичен для микроорганизмов, поэтому используется как дезинфицирующее средство и для хранения анатомических препаратов (водный раствор формальдегида — формалин).

Ацетальдегид используют для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида и некоторых пластмасс.

Ацетон широко применяют в качестве растворителя, а также как исходное вещество при синтезе некоторых соединений (например, метилметакрилата).

Схема реакций кетонов



6

Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называют соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$.

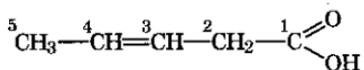
В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле кислоты различают одноосновные (монокарбоновые), двухосновные (дикарбоновые) и многоосновные (поликарбоновые) кислоты.

В зависимости от строения углеродного скелета карбоновые кислоты могут быть алифатическими (уксусная CH_3COOH), алициклическими (циклогексанкарбоновая $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$) или ароматическими (бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). Карбоновые кислоты с числом атомов углерода основной цепи больше 6 называются жирными кислотами.

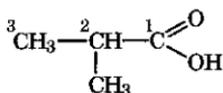
6.1. Номенклатура. Изомерия

Названия алифатических карбоновых кислот образуют от названия соответствующего углеводорода (с тем же числом атомов углерода) с добавлением суффикса *-овая* и слова «кислота». Нумерацию цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы —COOH .

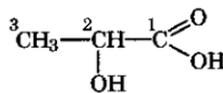
В другом варианте группу —COOH рассматривают как заместитель в молекуле углеводорода. В этом случае в названии используют словосочетание «карбоновая кислота», а углерод карбоксильной группы не включают в общую нумерацию. Например:



пентен-3-овая кислота
(бутен-2-карбоновая кислота)

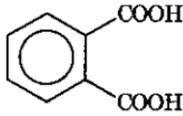


2-метилпропановая
кислота



2-гидроксипропановая
кислота

Таблица 33. Карбоновые кислоты.

Формула	Тривиальное название	Систематическое название
Монокарбоновые кислоты		
$\text{H}-\text{COOH}$	муравьиная	метановая
CH_3-COOH	уксусная	этановая
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$	пропионовая	пропановая
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$	масляная	бутановая
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$	валериановая	пентановая
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$	стеариновая	октадекановая
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	акриловая	пропеновая
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	—	бензойная
Дикарбоновые кислоты		
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	щавелевая	этандиовая
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	малоновая	пропандиовая
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	янтарная	бутандиовая
	фталевая	бензол-1,2-дикарбоновая
	терефталевая	бензол-1,4-дикарбоновая

Названия дикарбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода с суффиксом *-диовая* и словом «кислота». В другом варианте название производят от названия углеводородного радикала, добавляя словосочетание «дикарбоновая кислота». Например, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — этандикарбоновая кислота.

В основу номенклатуры ароматических кислот положено название бензойной кислоты. Остальные ароматические кислоты рассматривают как ее производные.

Многие простейшие кислоты имеют тривиальные названия.

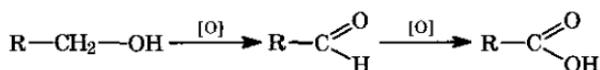
Для монокарбоновых кислот характерна *изомерия* природного скелета (включая положение двойной связи и заместителей гетерофункциональных кислот, а также *цис-транс-изомерию*, если в углеводородном радикале есть двойные связи). Например, пентановая и 2-метилбутановая кислоты, орто- и мета-этилбензойные кислоты, *цис-* и *транс-бутен-2-овая* кислоты.

Возможна также *межклассовая изомерия* со сложными эфирами.

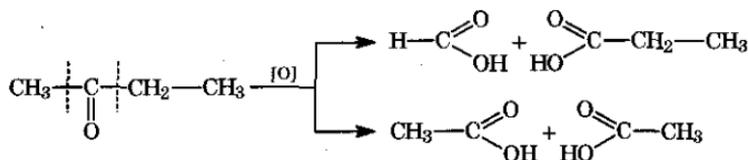
6.2. Способы получения

Большинство способов получения карбоновых кислот основаны либо на окислении, либо на гидролизе исходных реагентов.

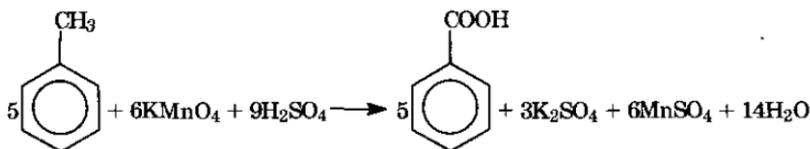
1. *Окисление первичных спиртов и альдегидов* до карбоновых кислот сильными окислителями (перманганат калия, дихромат калия, азотная кислота):



2. *Окисление кетонов* — образуются кислоты с меньшим числом атомов углерода в молекуле, чем в исходном кетоне, например:

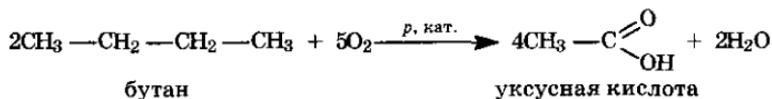


3. *Окисление алкилбензолов* раствором $KMnO_4$ в кислой среде:

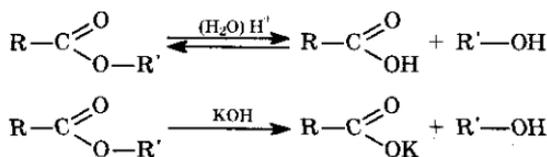


Бензойную кислоту получают также по реакции *Канницаро* (см. 5.7).

4. *Окисление бутана (метод Н.М.Эмануэля)* — промышленный метод получения уксусной кислоты:

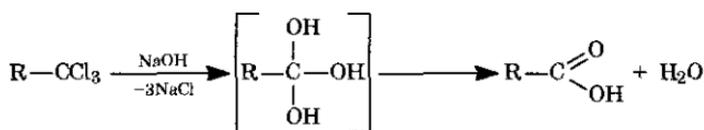


5. Гидролиз сложных эфиров:



В кислой среде реакция обратима, в щелочной — необратима.

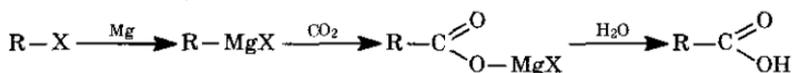
6. Гидролиз тригалогенпроизводных, имеющих все три атома галогена у одного атома углерода, в щелочной среде:



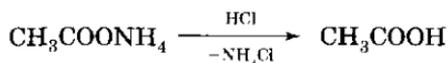
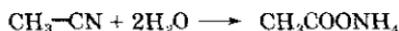
7. Гидролиз ангидридов кислот:



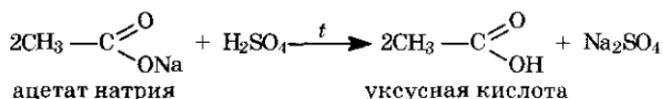
8. Использование реактивов Гриньяра позволяет удлинить углеводородную цепь:



9. Гидролиз предварительно полученных нитрилов (цианидов) также приводит к карбоновой кислоте с удлиненной углеродной цепью, например:



10. Взаимодействие солей карбоновых кислот с серной кислотой:

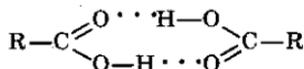


11. Муравьиную кислоту получают, исходя из оксида углерода (II) и гидроксида натрия (в виде порошка):



6.3. Физические свойства

Характерной особенностью карбоновых кислот являются аномально высокие температуры кипения (выше даже, чем у спиртов близкой молекулярной массы). Это объясняется ассоциацией молекул кислот с образованием димеров за счет водородных связей:



Интересно, что димеризация молекул большинства карбоновых кислот сохраняется даже в газообразном состоянии: димеры распадаются только при высоких температурах. С увеличением длины углеводородного радикала температуры кипения увеличиваются. Наличие двойных связей и разветвлений в углеводной цепи способствует понижению температур кипения (см. Таблицу 34).

Низшие члены ряда насыщенных алифатических монокарбоновых кислот ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) — жидкости с характерным резким запахом. Средние члены ряда — вязкие жидкости. Высшие, дикарбоновые и ароматические кислоты в нормальных условиях — твердые вещества, практически без запаха. Растворимость в воде монокарбоновых кислот резко падает с увеличением длины угле-

Таблица 34. Температуры кипения некоторых одноосновных карбоновых кислот.

Кислоты	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Агрегатное состояние
Муравьиная $\text{H}-\text{COOH}$	100,8	Подвижная жидкость
Уксусная CH_3-COOH	118,1	Подвижная жидкость
Пропионовая $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	141,1	Подвижная жидкость
Масляная $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	163,7	Маслянистая жидкость
Изомасляная $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$	154,7	Маслянистая жидкость
Валериановая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	185,4	Маслянистая жидкость
Капроновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	205,0	Маслянистая жидкость
Пальмитиновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	215*	Твердое вещество
Стеариновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	232*	Твердое вещество

* при 15 мм.рт.ст.

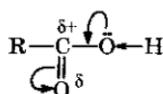
водородного радикала: кислоты с 1–3 атомами углерода в цепи неограниченно растворяются в воде, высшие гомологи в воде практически нерастворимы.

6.4. Химические свойства

6.4.1. Строение карбоксильной группы

В карбоксильной группе $-\text{COOH}$ две функциональные группы — гидроксильная $-\text{OH}$ и карбонильная $>\text{C}=\text{O}$, отсюда и ее название — *карбоксильная*. Однако свойства карбоксильной группы не являются простой суммой свойств составляющих ее групп. Дело в том, что вследствие близкого расположения гидроксильной и карбонильной групп они оказывают сильное взаимное влияние. Это приводит к появлению новой функциональной группы (карбоксильной) с присущими ей свойствами.

Атом углерода карбонильной группы несет частичный положительный заряд и притягивает электронные пары связей $\text{R}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, а также неподеленную электронную пару атома кислорода группы OH . Это приводит к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода OH -группы и, естественно, к ослаблению связи $\text{O}-\text{H}$. Отсюда — высокая подвижность протона гидроксильной группы, определяющая *кислотные свойства карбоксильной группы* (протон карбоксильной группы более подвижен, чем протон OH -группы спиртов):



В свою очередь, сдвиг электронной плотности от OH -группы уменьшает ее дефицит на атоме углерода карбонильной группы, лишая ее способности к реакциям присоединения, типичным для альдегидов и кетонов.

6.4.2. Кислотность карбоксильной группы

В растворах карбоновые кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона и протона:



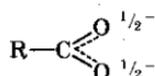
или



Таблица 35. Константы диссоциации некоторых карбоновых кислот.

Название кислоты	Формула	K_a
Пропионовая	C_2H_5-COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	CH_3-COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Масляная	$CH_3(CH_2)_2-COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Изомасляная	$(CH_3)_2CH-COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Кротоновая	$CH_3-CH=CH-COOH$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Винилуксусная	$CH_2=CH-CH_2-COOH$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Акриловая	$CH_2=CH-COOH$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	C_6H_5-COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Фенилуксусная	$C_6H_5CH_2-COOH$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Хлоруксусная	$CH_2Cl-COOH$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Тетроловая	$CH_3-C \equiv C-COOH$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Дихлоруксусная	$CHCl_2-COOH$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Щавелевая	$HOOC-COOH$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
Трихлоруксусная	CCl_3-COOH	$2,2 \cdot 10^{-1}$

Отрицательный заряд карбоксилат-иона рассредоточен между двумя атомами кислорода (делокализован):



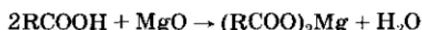
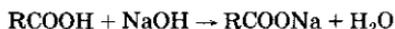
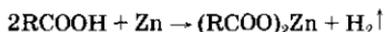
Кислотность карбоксильной группы зависит от природы радикала, с которым эта группа связана. Электроноакцепторные заместители, такие, как фенил или хлор, оттягивают на себя электронную плотность (-I-эффект) и увеличивают кислотность карбоксильной группы. Например, трифторуксусная кислота по силе не уступает сильным минеральным кислотам. Электронодонорные заместители (+I-эффект) ослабляют кислотные свойства $COOH$ -группы, располагаясь по силе воздействия в ряд:



Константы диссоциации для карбоновых кислот с заместителями различной природы приведены в таблице 35.

6.4.3. Химические свойства

1. Карбоновые кислоты проявляют все *общие свойства кислот*:
- Диссоциируют в водных растворах и меняют цвета индикаторов кислотности.
 - Взаимодействуют с *активными металлами*, основаниями и основными оксидами с образованием солей:



Сильные минеральные кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

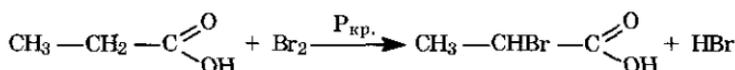


Сильные карбоновые кислоты вытесняют слабые кислоты из их солей:

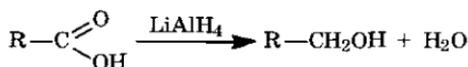


Эта реакция является *качественной на карбоновые кислоты* (позволяет отличить их от фенолов, тоже обладающих кислотными свойствами).

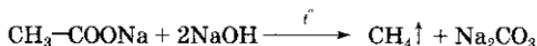
2. *Взаимодействие с галогенами* в присутствии красного фосфора приводит к образованию α -галогензамещенных кислот, более сильных кислот, чем исходные ($-\text{I}$ -эффект галогена):



3. *Восстановление кислот* достигается действием комплексных гидридов (например, LiAlH_4):



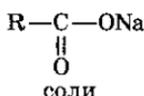
4. *Окисление* карбоновых кислот чистым кислородом приводит к образованию CO_2 и H_2O . Предельные кислоты с нормальной природной цепью окисляются с трудом.
5. Реакции *декарбокислирования*. Связь $\text{C}-\text{C}$ в насыщенных незамещенных монокарбоновых кислотах весьма прочна, поэтому декарбокислирование этих кислот (удаление COOH -группы) осуществить сложно. Для этого сплавливают соли щелочных металлов карбоновых кислот со щелочью:



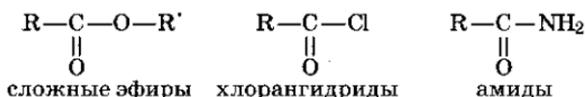
Введение электроноакцепторных заместителей облегчает декарбоксилирование.

6. Характерной особенностью карбоновых кислот является их способность к образованию функциональных производных, получающихся как результат реакций замещения в карбоксильной группе. Все функциональные производные карбоновых кислот можно разделить на три большие группы:

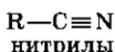
I. Замещение водорода (разрыв H—O-связи):



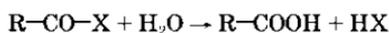
II. Замещение гидроксила (разрыв C—OH-связи):



III. Замещение карбоксигруппы:



Практически все функциональные производные карбоновых кислот подвержены гидролизу с образованием исходных кислот:



Гидролиз нитрилов см. в Главе 7.2. В кислой среде гидролиз обратим, в щелочной — необратим (приводит к образованию солей карбоновых кислот).

Остановимся подробнее на некоторых типах функциональных производных карбоновых кислот.

Соли карбоновых кислот

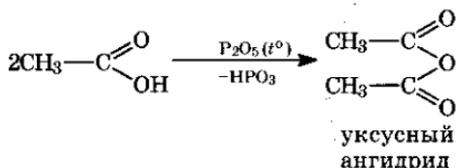
Соли карбоновых кислот — твердые кристаллические вещества с ионной кристаллической решеткой. Соли низших кислот обычно растворимы в воде, соли высших кислот в воде растворяются хуже. В воде соли карбоновых кислот гидролизуются (щелочная реакция раствора, соли слабых кислот):



Способы получения солей карбоновых кислот описаны выше.

Ангидриды карбоновых кислот

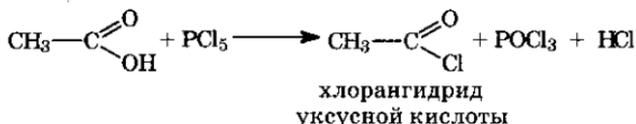
Ангидриды являются продуктами дегидратации кислот, их общая формула $R-CO-O-CO-R$, например:



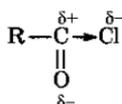
Ангидриды низших карбоновых кислот — летучие жидкости с резким запахом, весьма реакционноспособные. Наиболее важен *уксусный ангидрид* ($t_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$) — его используют для получения ацетатного волокна, негорючей киноплёнки, красителей, фармацевтических препаратов.

Хлорангидриды карбоновых кислот

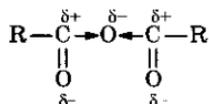
Их получают при взаимодействии карбоновой кислоты с хлоридом фосфора (V):



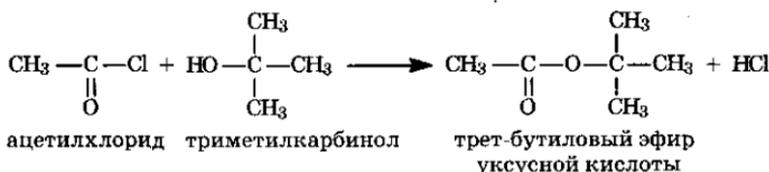
Как и ангидриды, хлорангидриды карбоновых кислот очень реакционноспособны благодаря отрицательному индуктивному эффекту хлора:



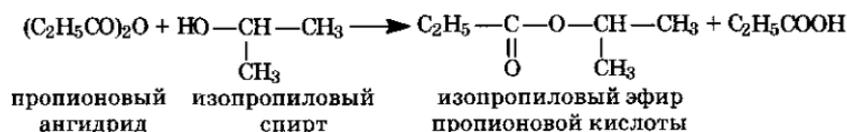
Повышенная реакционная способность ангидридов также объясняется (-I)-эффектом атома кислорода:



Хлорангидриды обычно используют в органическом синтезе для введения кислотного радикала $R-CO-$ (*ацила*) в другие соединения. Такие реакции называют *реакциями ацилирования* и используют для получения сложных эфиров из вторичных и третичных спиртов, когда проведение обычной реакции этерификации затруднено пространственными факторами, например:

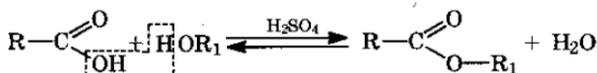


Аналогично используют и ангидриды карбоновых кислот, которые в лаборатории часто получают действием хлорангидридов на соль кислоты:



Сложные эфиры

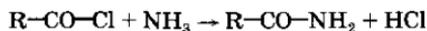
Свойства и способы получения сложных эфиров будут подробно рассмотрены в Главе 6.5. Здесь укажем наиболее общий способ их получения — реакцию этерификации:



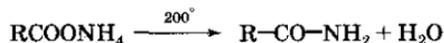
Амиды карбоновых кислот

Для получения амидов карбоновых кислот используют несколько методов.

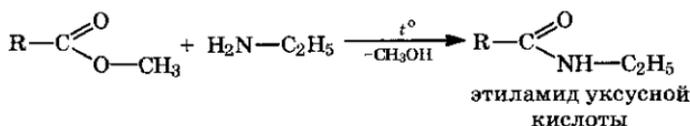
1. Взаимодействие хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком:



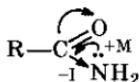
2. Сухая перегонка аммонийных солей карбоновых кислот:



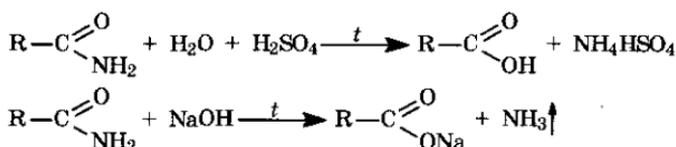
3. Взаимодействие сложных эфиров с аммиаком или аминами, например:



Рассмотрим строение молекулы амида. В амидах атом азота проявляет одновременно +M (мезомерный) и -I (индуктивный) эффекты:



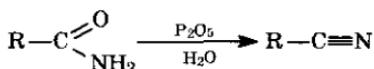
Частичный положительный заряд на атоме углерода $>\text{C}=\text{O}$ группы в амидах меньше, чем в сложных эфирах или карбоновых кислотах, а степень сопряжения выше. В результате молекулы амидов весьма стабильны (сопряжение стабилизирует молекулу), а их реакционная способность относительно низка. Например, для гидролиза аминов необходимо их нагревание с концентрированной кислотой или щелочью:



В свою очередь, понижение электронной плотности на атоме азота приводит к тому, что амиды не обладают свойствами оснований (в отличие от аминов).

Благодаря повышенной полярности N—H-связи и увеличенному σ -заряду на атоме кислорода молекулы амидов частично ассоциированы водородными связями (в отличие от сложных эфиров, ангидридов, хлорангидридов и нитрилов). Этим объясняются высокие температуры кипения и плавления амидов (*ацетамид* $\text{CH}_3\text{—CO—NH}_2$ $t_{\text{кип}} = 221^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 82^\circ\text{C}$) — большинство из них (кроме низших) — твердые вещества со слабым запахом. В воде амиды растворяются лучше других производных карбоновых кислот.

Нагревание амидов в присутствии водоотнимающих средств приводит к образованию *нитрилов*:

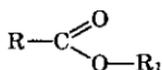


Значение амидов трудно переоценить: белки, основа жизни, являются природными полиамидами. В промышленности производят полиамиды — искусственные волокна, например, капрон.

6.5. Сложные эфиры

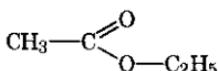
6.5.1. Общее рассмотрение

Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, из которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал:

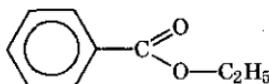


где R и R' — одинаковые или разные алкильные или арильные радикалы.

Названия сложных эфиров производят от названий кислоты и спирта, которые участвуют в их образовании, например:



этилацетат
(этиловый эфир
уксусной кислоты)

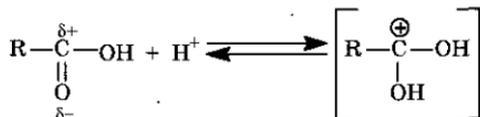


этилбензоат
(этиловый эфир
бензойной кислоты)

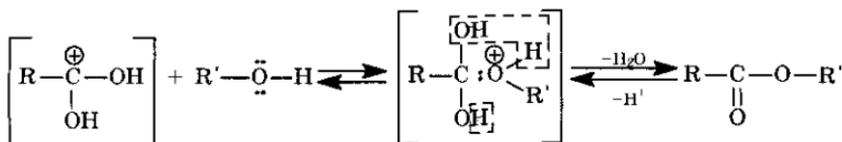
6.5.2. Получение

Для получения сложных эфиров обычно используют реакцию *этерификации* — взаимодействие спирта с карбоновой кислотой в присутствии минеральной кислоты (катализатор).

На первой стадии реакции протонирование карбоксильной группы (протон присоединяется к карбонильному кислороду, несущему частичный отрицательный заряд) приводит к образованию карбокатиона (электрофильной частицы):

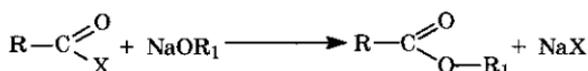


который взаимодействует с молекулой спирта (за счет неподеленной электронной пары атома кислорода OH-группы спирта):



Образовавшийся комплекс нестабилен; его стабилизации способствует уход молекулы воды и протона с образованием сложного эфира. Поскольку все стадии процесса обратимы, то обратима и вся реакция в целом. Гидролиз (обратная реакция) катализируется протонами. Гидролиз сложных эфиров в щелочной среде необратим и приводит к образованию соли карбоновой кислоты, которая со спиртом не реагирует.

Более удобный метод представляет собой взаимодействие галогенангидрида карбоновой кислоты с алкоголятом натрия:

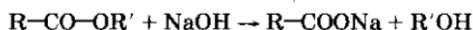
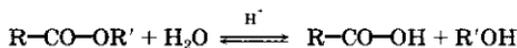


6.5.3. Физические свойства

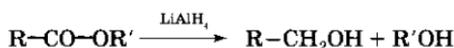
Сложные эфиры $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}'$ с небольшими радикалами R и R' представляют собой жидкости. Их плотность меньше единицы. Сложные эфиры плохо растворимы в воде, хорошо растворимы в диэтиловом эфире, метаноле, этаноле. В воде хорошо растворяются эфиры, образованные низшими кислотами и спиртами. Сложные эфиры обладают приятным запахом, что и используется в парфюмерии и кондитерской промышленности.

6.5.4. Химические свойства

1. *Гидролиз* (см. также 6.6.3), другое название реакции — *омыление* сложных эфиров:



2. Восстановление сложных эфиров:



3. Взаимодействие с аммиаком с образованием амида кислоты и спирта:

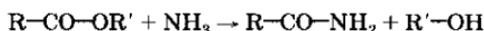
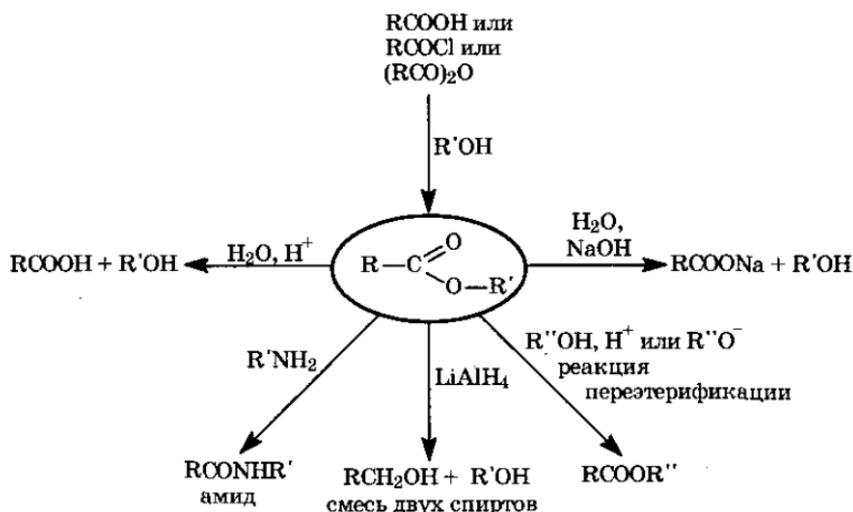


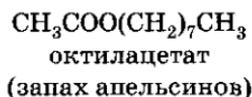
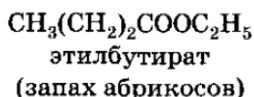
Схема реакций сложных эфиров представлена ниже.

Схема реакций сложных эфиров



6.5.5. Применение

Характерной особенностью сложных эфиров является их запах, часто приятный. Сложные эфиры придают запах многим цветам и плодам. Например:



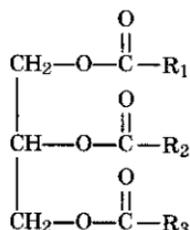
Поэтому сложные эфиры используют в пищевой и косметической промышленности в качестве ароматизаторов продукции.

Некоторые сложные эфиры используют в медицине в качестве лекарственных средств (в основном — сердечно-сосудистых). Многие сложные эфиры используют в качестве растворителей (например, этилацетат), а также в органическом синтезе.

6.6. Жиры

6.6.1. Общая характеристика

Жиры — это смеси сложных эфиров жирных (высших) карбоновых кислот и глицерина (трехатомного спирта). Общая формула жиров:



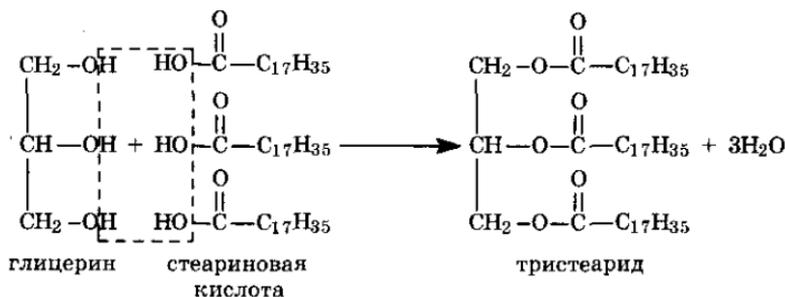
Если в состав жира входят остатки одной кислоты ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$), то жир называют *простым*. В состав *смешанных* жиров входят остатки разных жирных кислот.

Общее название соединений карбоновых кислот с глицерином — триглицериды.

Чаще всего в состав жиров входят остатки следующих кислот (все эти кислоты имеют неразветвленную углеродную цепь и четное число атомов углерода):

предельные:	
миристиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
пальмитиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
стеариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
непредельные:	
олеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
линолевая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Состав и строение жиров были установлены французскими химиками *Шеврелем* и *Бертло* в начале XIX века. Шеврель выяснил, что нагревание жира приводит к образованию карбоновых кислот и глицерина, а Бертло синтезировал жиры из глицерина и карбоновых кислот:



Получение жиров основано на использовании природных источников растительного и животного происхождения.

6.6.2. Физические свойства

Жиры, образованные предельными кислотами, в нормальных условиях — твердые вещества, поэтому животные жиры обычно твердые — в их состав входят насыщенные кислоты. Например, в коровье масло входят глицериды олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот.

Жидкие жиры (*масла*) образованы, как правило, непредельными кислотами. В большинстве случаев жидкие жиры растительного происхождения.

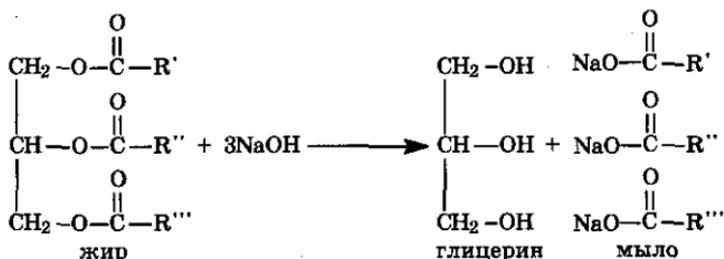
Таким образом, температура плавления жира (и, следовательно, его агрегатное состояние) определяется природой жирных кислот. Температура кипения жира тем выше, чем выше в нем содержание предельных кислот и чем длиннее углеводородный радикал жирной кислоты.

Все жиры легче воды и нерастворимы в ней. Жиры хорошо растворяются в неполярных органических растворителях — таких, как углеводороды, бензин, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и других.

6.6.3. Химические свойства

Гидролиз (реакция омыления) жиров

Жиры широко используются в технике в качестве сырья при производстве мыла и глицерина. *Мылами* называют натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот, т.к. их растворы обладают моющим действием (Глава 7.7). Для получения мыла жиры подвергают щелочному гидролизу:

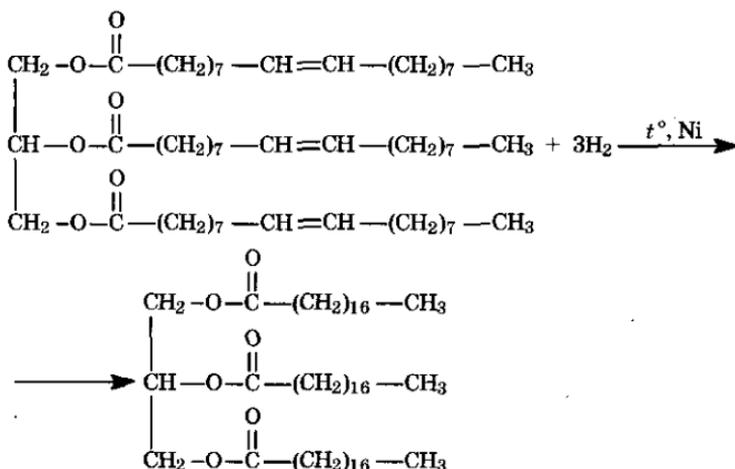


Обычные мыла — это смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот, причем натриевые соли образуют твердые мыла, а калиевые — жидкие мыла.

Для разделения смеси глицерина и мыла к ней добавляют водный раствор хлорида натрия. Добавление одноименного иона (натрия) приводит к ухудшению растворимости мыла, и смесь расслаивается: наверху — слой раствора мыла, внизу — слой раствора глицерина и NaCl.

Гидрогенизация жиров

Гидрогенизация жиров — так называют процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, входящих в состав жиров. В результате из жидких жиров, молекулы которых содержат ненасыщенные углеводородные радикалы, получают твердые жиры, содержащие остатки предельных (насыщенных) жирных кислот. Гидрирование проводят под давлением в присутствии катализатора:



Именно так из растительного масла (жидкий жир) получают твердые гидрогенизированные жиры, которые затем используют в технических целях и для производства *маргарина* (эмульсии гидрогенизированного растительного масла в молоке с пищевыми добавками).

Под действием кислорода воздуха (при хранении) и при нагревании остатки карбоновых кислот жидких жиров могут «сшиваться» между собой по местам двойных связей с образованием «сшитых полимеров» — твердых пленок.

Длительное хранение на воздухе (действие света, влаги, кислорода, тепла) приводит к «прогорканию» жиров — появлению продуктов их разложения (альдегиды, кетоны, карбоновые кис-

лоты, гидроксикислоты). Процесс сопровождается появлением характерного запаха «прогоркшего» масла.

6.6.4. Применение

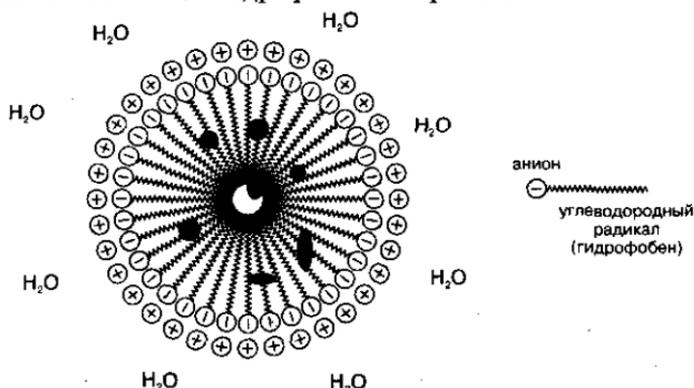
Для нормального функционирования организм человека и большинства животных должен получать с пищей белки, жиры и углеводы. Из этих важнейших пищевых веществ жиры обладают самым большим запасом энергии и являются источником ее для живых существ.

Жиры широко используют в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Некоторые масла (льняное, конопляное) используют для приготовления *олифы* — густой жидкости, образующей при высыхании твердую пленку (см. выше, п.3). Олифа является основой масляной краски и многих лаков, ею покрывают деревянные конструкции для большей их сохранности.

6.7. Мыло. Синтетические моющие средства

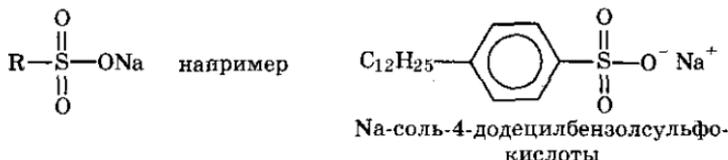
Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот являются основой мыла — соответственно, твердого (Na^+) и жидкого (K^+).

Моющая способность мыла связана с поверхностной активностью его анионов. Не останавливаясь подробно на физико-химических основах этого явления, отметим, что анионы мыла образуют в воде мицеллы — шарообразные частицы, в состав которых включаются гидрофобные загрязнения.



Если в воде присутствуют ионы Ca^{+2} и Mg^{2+} («жесткая» вода), то мыла теряют свою моющую способность — образуются кальциевые и магниевые соли жирных кислот, нерастворимые в воде.

Поэтому часто вместо мыла (солей жирных кислот) используют *синтетические моющие средства* (СМС), кальциевые соли которых также растворимы. Это, например, натриевые соли сульфокислот, общая формула которых, например:



Недостатком СМС является их способность накапливаться в окружающей среде, загрязняя ее. Сульфокислоты (в отличие от карбоновых) не разлагаются микроорганизмами, накапливаются в водоемах, что ведет к гибели их флоры и фауны.

6.8. Моно- и дикарбоновые кислоты

6.8.1. Монокарбоновые кислоты. Отдельные представители

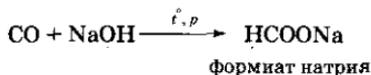
Одноосновные карбоновые кислоты (монокарбоновые) имеют в молекуле одну связанную с углеводородным радикалом (предельным, непредельным или ароматическим) карбонильную группу.

Среди предельных одноосновных карбоновых кислот важными являются следующие.

Муравьиная кислота $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ была впервые выделена при

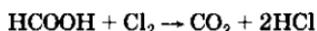
обработке муравьев водяным паром. В природе она встречается также в жгучей крапиве.

В настоящее время муравьиную кислоту получают при взаимодействии оксида углерода (II) CO с гидроксидом натрия при повышенных температуре и давлении через формиат натрия:

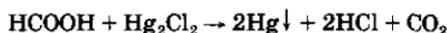
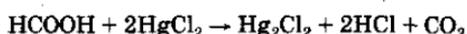


Характерной особенностью муравьиной кислоты является наличие в ее молекуле альдегидной группы, благодаря чему муравьиная кислота является сильным восстановителем. Подобно аль-

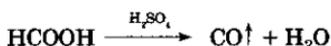
дегидам, она дает реакцию «серебряного зеркала», окисляется хлором и солями ртути (II):



Взаимодействие с *сулемой* идет в две стадии:



Еще одно отличие муравьиной от остальных карбоновых кислот — она разлагается концентрированной серной кислотой (остальные устойчивы по отношению к концентрированной H_2SO_4):



Муравьиную кислоту применяют в фармацевтической и пищевой промышленности.

Уксусная кислота — это типичный представитель карбоновых кислот. Это бесцветная жидкость с резким запахом. При температуре ниже $16,6^\circ\text{C}$ безводная CH_3COOH застывает в льдоподобную кристаллическую массу («ледяная» уксусная кислота — это безводная CH_3COOH). Уксусную кислоту с давних времен использовали как пищевую добавку и консервант (в виде 5–10% водных растворов). В настоящее время ее используют в пищевой, парфюмерной, фармацевтической промышленности, в синтезе некоторых полимеров и в производстве искусственных волокон на основе целлюлозы.

Пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты — представители высших предельных одноосновных карбоновых кислот. Это белые твердые вещества, нерастворимые в воде, входящие в состав животных и (в меньшей степени) растительных жиров. Их натриевые и калиевые соли входят в состав мыла.

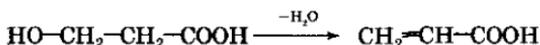
Непредельные одноосновные карбоновые кислоты

Низшие непредельные кислоты — жидкости с резким сильным запахом, растворимые в воде. Жирные ненасыщенные кислоты — твердые, нерастворимые в воде вещества, практически без запаха.

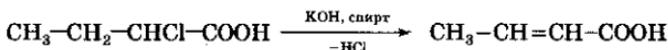
Изомерия связана с возможностями изомерии углеродного скелета, положения двойной связи и цис-транс-изомерии.

Для получения ненасыщенных кислот обычно используют:

а) дегидратацию гидроксикислот:



б) дегидрогалогенирование галогензамещенных кислот:

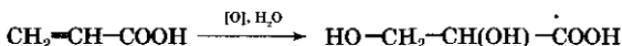


Свойства ненасыщенных карбоновых кислот определяются наличием как карбоксильной группы, так и кратных (мы рассмотрим только двойные) связей (одной или нескольких).

Если двойная связь расположена близко к карбоксильной группе, то это накладывает отпечаток на характер взаимодействия с галогеноводородами и водой: они присоединяются против правила Марковникова (за счет сопряжения связей C=O и C=C):



Осторожное окисление приводит к образованию диоксикислот:



Энергичное окисление приводит к разрыву двойной связи. Идентификация продуктов реакции позволяет установить по фрагментам структуру исходной кислоты.

Характерной особенностью непредельных карбоновых кислот является их способность (и склонность) к полимеризации. Это особенно важно в случае простейших непредельных карбоновых кислот — акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Полимеризация этих кислот, их эфиров и нитрилов приводит к образованию полимеров с ценными свойствами (Глава 13).

Среди высших непредельных кислот особенно важны *олеиновая*¹, *линолевая* и *линоленовая кислоты*. Они относятся к незаменимым (для человека) жирным кислотам — невозможность их синтеза в организме приводит к необходимости вводить их в состав пищи (потребность — около 5 г/день). Недостаток этих кислот повышает риск заболевания атеросклерозом. Содержатся они в основном в растительных маслах.

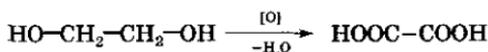
6.8.2. Дикарбоновые кислоты

Дикарбоновые кислоты — это производные углеводов, имеющие в составе молекулы две группы $-\text{COOH}$. Наиболее широко распространены представители:

1 Олеиновая кислота содержится в оливковом масле, отсюда ее название

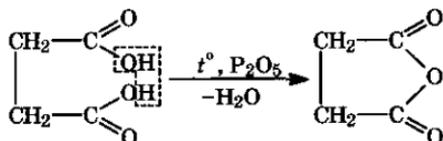
HOOC—COOH	щавелевая кислота
HOOC—CH ₂ —COOH	малоновая кислота
HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH	янтарная кислота

Все дикарбоновые кислоты — твердые кристаллические вещества, растворимые в воде. Их получают окислением двухатомных спиртов.



Дикарбоновые кислоты проявляют все свойства двухосновных кислот, давая два ряда солей.

Наличие двух карбоксильных групп приводит к ряду *особенностей*. Во-первых, взаимное влияние карбоксильных групп приводит к усилению их кислотных свойств. Во-вторых, для них характерно образование циклических ангидридов:



Наиболее широко применяется *щавелевая кислота* (в виде солей — оксалатов — она содержится в листьях щавеля и ревеня) и *янтарная кислота* (она содержится в янтаре, отсюда название). Их используют в основном в текстильной и кожевенной промышленности. *Малоновую кислоту* (она содержится в соке сахарной свеклы) используют в фармацевтической промышленности. Все эти кислоты используют также в органическом синтезе (как бифункциональные реагенты).

7

Нитросоединения: нитрометан, нитробензол

Нитросоединения — это органические соединения, имеющие в молекуле одну или несколько групп $-\text{NO}_2$, непосредственно связанных с атомами углерода.

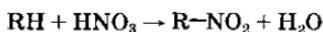
Ароматические нитросоединения — это желтые жидкости или кристаллические вещества, простейшие *алифатические нитросоединения* — бесцветные жидкости. Все нитросоединения плохо растворяются в воде, большинство из них токсичны, некоторые обладают наркотическим действием.

Получают нитросоединения нитрованием соответствующих углеводородов.

7.1. Нитрование алканов

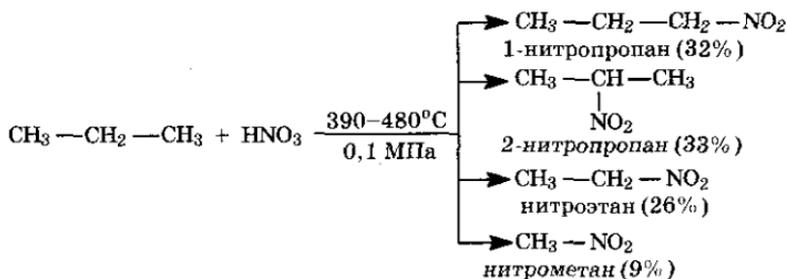
Нитрование¹ алканов проводят двумя методами: жидкофазным и парофазным, продуктом реакции нитрования являются *нитропарафины* (алифатические нитросоединения).

Жидкофазное нитрование осуществляют разбавленной HNO_3 при температуре выше 180°C и нормальном (или повышенном) давлении (реакция Коновалова). В *парофазном* методе реакцию проводят при 0,7–1,0 МПа и $400\text{--}500^\circ\text{C}$.



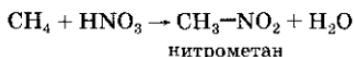
Реакция идет по *свободно-радикальному механизму* (атака радикалом NO_2) и сопровождается побочными процессами: разрывами углеводородных цепей, нитрованием образующихся фрагментов. Поэтому в результате обычно образуется смесь продуктов, например:

1 *Нитрованием* называют введение NO_2 -группы в молекулы органических соединений под действием нитрующих агентов (HNO_3 , смесь HNO_3 и H_2SO_4 , N_2O_4 , N_2O_5 и др.

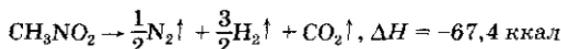


Полученную смесь продуктов разделяют фракционной перегонкой.

Нитрование метана обычно осуществляют по реакции Коновалова — действием на метан разбавленной HNO_3 при 140°C и небольшом давлении. Механизм реакции — радикальный, продукт ее — нитрометан:



Нитрометан — это взрывчатая и огнеопасная жидкость ($t_{\text{пл}} = -28,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 101,2^\circ\text{C}$), малорастворимая в воде (9,5%). Распад нитрометана сопровождается резким увеличением объема и выделением большого количества тепла:



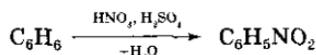
Еще один способ получения нитрометана — деструктивное нитрование пропана концентрированной HNO_3 в паровой фазе (см. выше).

Применяют нитрометан в качестве растворителя (например, жиров) в производстве нитроспиртов, в качестве высококипящего однокомпонентного ракетного топлива для жидкостных ракетных двигателей.

7.2. Нитрование бензола

Нитробензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) — зеленовато-желтая жидкость ($t_{\text{кип}} = 210,8^\circ\text{C}$), очень плохо растворимая в воде (0,19%).

Для получения нитробензола бензол нагревают с нитрующей смесью до 60°C :



Изменяя условия реакции, можно получить моно-, ди- и тринитробензол. Нитрование моонитробензола с повышением температуры приводит сначала к м-динитробензолу (т.к. группа NO_2 — ориентант второго рода, направляющий вторую NO_2 -группу в мета-положение относительно первой), а затем (при дальнейшем нагревании с нитрующей смесью) образуется 1,3,5-тринитробензол.

Нитробензол широко применяют в производстве анилина, ароматических азотсодержащих соединений (бензидина, хинолина и т.д.), а также в качестве растворителя. Следует помнить, что нитробензол очень токсичен — он окисляет гемоглобин в метгемоглобин. Предельно допустимая концентрация бензола в воздухе составляет 3 мг/м^3 .

8

Амины. Алифатические и ароматические амины. Первичные, вторичные и третичные амины. Основность аминов. Четвертичные аммониевые соли и основания

8.1. Общая характеристика

Если в молекуле аммиака последовательно замещать атомы водорода углеводородными радикалами, то получатся соединения, которые относятся к классу аминов. Соответственно амины бывают первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH), третичные (R_3N). Группа $-NH_2$ называется аминогруппой.

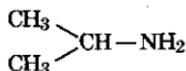
Различают алифатические, ароматические, алициклические и гетероциклические амины в зависимости от того, какие радикалы связаны с атомом азота.

Построение названий аминов производится прибавлением приставки *амино-* к названию соответствующего углеводорода (первичные амины) или окончания *-амин* к перечисленным названиям радикалов, связанных с атомом азота (для любых аминов).

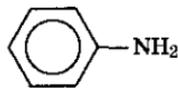
Первичные амины



метиламин
(аминометан)

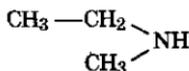


изо-пропиламин
(2-аминопропан)

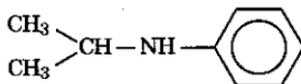


аминобензол
(фениламин,
анилин)

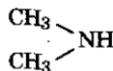
Вторичные амины



этилметиламин

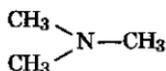


изо-пропилфениламин

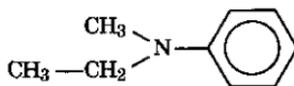


диметиламин

Третичные амины



триметиламин



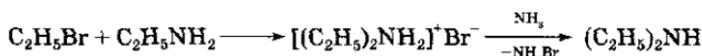
этилметилфениламин

8.2. Способы получения

1. *Реакция Гофмана*. Один из первых методов получения первичных аминов — алкилирование аммиака алкилгалогенидами:



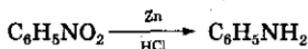
Это не самый лучший метод, так как в результате получается смесь аминов всех степеней замещения:



и т.д. Алкилирующими агентами могут выступать не только алкилгалогениды, но и спирты. Для этого смесь аммиака и спирта пропускают над оксидом алюминия при высокой температуре.



2. *Реакция Зинина* — удобный способ получения ароматических аминов при восстановлении ароматических нитросоединений. В качестве восстановителей используются: Zn, Sn, SnCl₂, H₂ (на катализаторе). Иногда водород генерируют непосредственно в момент реакции, для чего обрабатывают металлы (цинк, железо) разбавленной кислотой.



8.3. Физические свойства

Наличие неподеленной электронной пары у атома азота обуславливает более высокие температуры кипения аминов, чем у соответствующих алканов. Амины обладают неприятным резким запахом. При комнатной температуре и атмосферном давлении первые представители ряда первичных аминов — газы, неплохо растворяющиеся в воде. С увеличением углеродного радикала температура кипения повышается и уменьшается растворимость в воде.

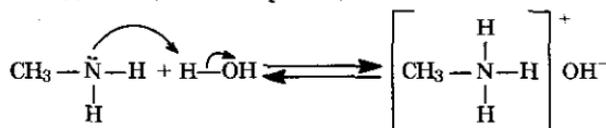
8.4. Химические свойства аминов

8.4.1. Основные свойства аминов

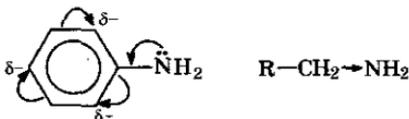
В молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 14). Три sp^3 -орбитали азота участвуют в образовании σ -связей с тремя атомами углерода или водорода (C—N и (или) C—H связи). Четвертую гибридную орбиталь атома азота занимает его неподеленная пара электронов. Ее атом азота может предоставлять для образования связи с электрононедостаточными частицами по донорно-акцепторному механизму (т.е. амины проявляют свойства оснований Льюиса). Поэтому амины, как и аммиак, способны взаимодействовать с кислотами и водой, присоединяя протон. При этом образуются соответствующие аммониевые соли:



Аммониевые соли хорошо растворимы в воде, но плохо растворяются в органических растворителях. Водные растворы аминов обладают щелочной реакцией:



Основные свойства аминов зависят от природы заместителей. В частности, ароматические амины — более слабые основания, чем алифатические, т.к. свободная электронная пара азота вступает в сопряжение с π -системой ароматического ядра, что уменьшает электронную плотность на атоме азота (–M-эффект). Напротив, алкильная группа является хорошим донором электронной плотности (+I-эффект).



Поэтому вторичные амины — более сильные основания, чем первичные. Однако реакционная способность третичных аминов, как правило, невелика — это объясняется пространственными затруднениями, которые создают три заместителя у атома азота атакующей молекуле.

8.4.2. Окисление аминов

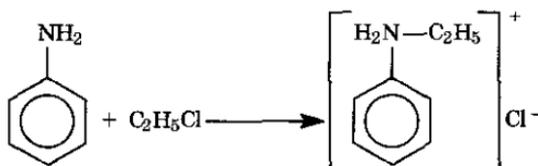
Горение аминов сопровождается образованием углекислого газа, азота и воды:



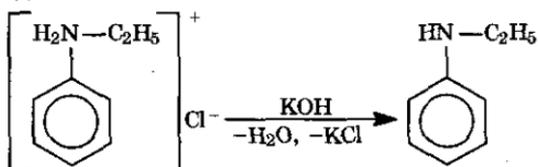
Ароматические амины самопроизвольно окисляются на воздухе. Так, анилин быстро бурлит на воздухе вследствие окисления.

8.4.3. Присоединение алкилгалогенидов

Амины присоединяют галогеналканы с образованием соли:

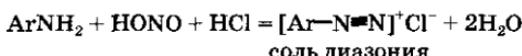
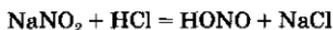


Обработывая получившуюся соль щелочью, можно получить свободный амин:

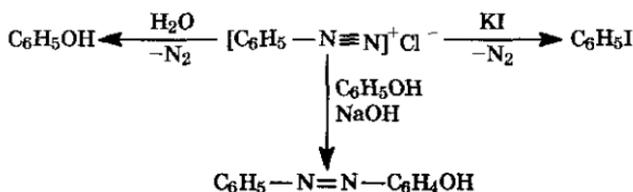


8.4.4. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

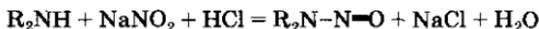
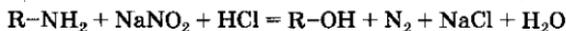
Огромное значение имеет реакция диазотирования первичных ароматических аминов под действием азотистой кислоты, получаемой *in situ* по реакции нитрита натрия с соляной кислотой:



Соли диазония могут далее реагировать с многими соединениями:

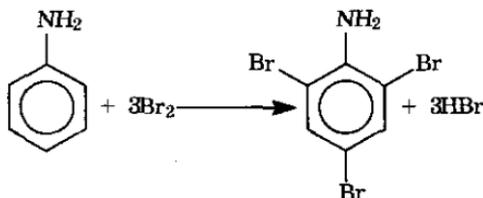


Первичные алифатические амины при реакции с азотистой кислотой образуют спирты, а вторичные алифатические и ароматические амины дают N-нитрозопроизводные:



8.4.5. Ароматическое электрофильное замещение в ароматических аминах

В ароматических аминах аминогруппа облегчает замещение в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Поэтому галогенирование анилина происходит быстро и в отсутствие катализаторов, причем замещаются сразу три атома водорода бензольного кольца, и выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина:



Эта реакция с бромной водой используется как *качественная реакция на анилин*.

8.5. Применение

Амины применяются в фармацевтической промышленности и органическом синтезе (CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$ и др.); при производстве нейлона ($NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ — гексаметилендиамин); в качестве сырья для производства красителей и пластмасс (анилин).

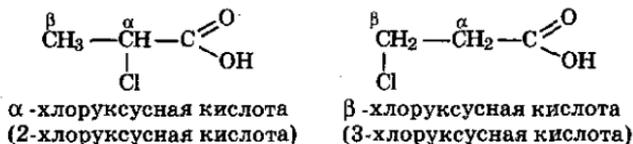
9

Галогенкарбоновые кислоты. Оксикислоты. Аминокислоты. Белки

В состав многих биологически активных соединений входят несколько функциональных групп. Рассмотрим несколько классов важных бифункциональных соединений: в их составе есть карбоксильная группа и еще одна функциональная группа.

9.1. Галогенкарбоновые кислоты

Замещение атомов водорода в радикале карбоновых кислот на галоген приводит к образованию галогенкарбоновых кислот, например: CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH и CCl_3COOH — соответственно моно-, ди- и трихлоруксусная кислота. Положение галогена в цепи обозначают греческими буквами, например:



Наиболее важны α -галогенкарбоновые кислоты: их широко используют в органическом синтезе, т.к. галоген в α -галогенкислоте легко замещается при действии нуклеофильных агентов.

Галогенирование (обычно это бромирование, т.к. при хлорировании замещение идет в различных участках цепи исходной кислоты) проводят в присутствии красного фосфора при комнатной температуре. Увеличение количества брома и повышение температуры приводит к образованию не только моно-, но и ди- и далее- тризамещенных кислот (бромирование идет только в α -положении):



Это реакция Гелля-Фальгарда-Зелинского.

Таблица 36. Значение pK_a для некоторых галогенпроизводных уксусной кислоты.

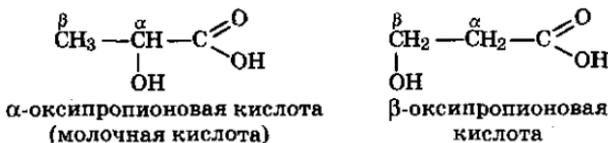
Формула	pK_a	Формула	pK_a
$CH_3 \rightarrow COOH$	4,76	$Cl \leftarrow CH \leftarrow COOH$ \downarrow Cl	1,29
$F \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	2,66		
$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	2,86		
$Br \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	2,90	$\begin{array}{c} Cl \\ \uparrow \\ Cl \leftarrow C \leftarrow COOH \\ \downarrow \\ Cl \end{array}$	0,65
$I \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$	3,16		

Большое значение в органическом синтезе имеют также хлорзамещенные производные уксусной кислоты, которые получают при прямом хлорировании кипящей уксусной кислоты в присутствии красного фосфора.

Отметим также, что введение таких сильных электроакцепторных заместителей, как галоген, в α -положение карбоновой кислоты приводит к усилению ее кислотных свойств (см. Таблицу 36).

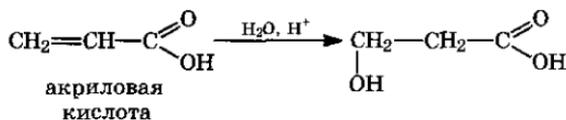
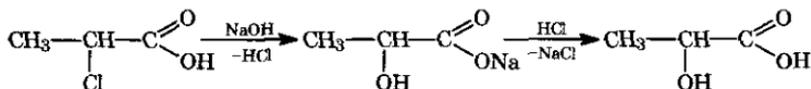
9.2. Оксикислоты: молочная, винная, салициловая

Оксикислоты — это производные карбоновых кислот, имеющие в молекуле одну или несколько OH-групп. В зависимости от взаимного расположения OH- и COOH-групп различают α -, β -, γ - и δ -оксикислоты. Например:



Важной особенностью многих оксикислот является наличие в их структуре одного или нескольких асимметричных атомов углерода, что приводит к существованию оптических изомеров (энантиомеров).

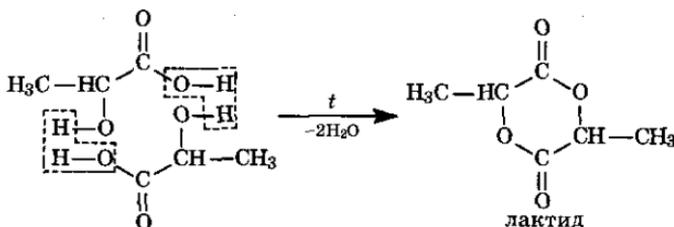
Среди многих способов получения оксикислот наиболее распространенным является щелочной гидролиз галогензамещенных кислот, а также присоединение воды к непредельным кислотам:



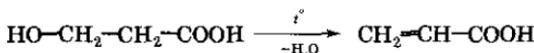
Химические свойства оксикислот обусловлены наличием в их молекулах как группы $-\text{COOH}$, так и $-\text{OH}$. Следует отметить, что благодаря ($-I$)-эффекту OH -группы кислотные свойства оксикарбоновых кислот выше, чем у их аналогов — карбоновых кислот, однако влияние OH -группы ослабевает по мере удаления ее от группы $-\text{COOH}$.

Наиболее интересны реакции дегидратации оксикислот: строение продукта реакции зависит от взаимного расположения OH - и COOH -групп в исходной оксикислоте.

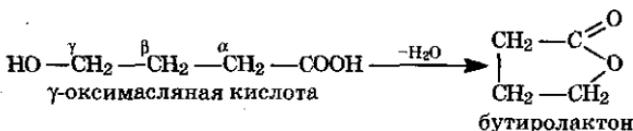
Нагревание α -оксикислот приводит к образованию лактидов (циклических сложных эфиров):



Нагревание β -оксикислот приводит к образованию непредельных кислот:



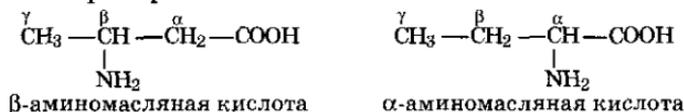
а γ - и δ -оксикислоты теряют воду, давая сложные внутренние эфиры (лактоны):



9.3. Аминокислоты. Пептиды

9.3.1. Общее рассмотрение

Аминокислоты — это органические соединения, в состав которых входят карбоксильная группа и аминогруппа ($-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$). Их можно рассматривать как карбоксикислоты, в молекуле которых один из атомов водорода (или несколько) замещен на аминогруппу. В зависимости от положения NH_2 -группы относительно COOH -группы различают α -, β - и γ -аминокислоты; в природе встречаются только α -аминокислоты, их мы и будем рассматривать. Например:



Названия аминокислот производят от названий соответствующих карбоновых кислот с приставкой *амино-*. Все основные аминокислоты, входящие в состав белков (всего их 21), имеют тривиальные названия (Таблица 37). Все α -аминокислоты имеют

общую формулу $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$.

В зависимости от строения радикала R аминокислоты разбивают на группы, например: серосодержащие аминокислоты (цистеин, метионин), ароматические аминокислоты (фенилаланин, тирозин, триптофан) и т.д.

Для аминокислот характерны следующие виды изомерии: а) изомерия углеродного скелета; б) изомерия положения функциональных групп; в) оптическая изомерия — для тех аминокислот, в молекуле которых есть асимметрический атом углерода с четырьмя разными заместителями (это все α -аминокислоты, кроме глицина). В зависимости от того, совпадает ли конфигурация изомера с конфигурацией D-глицеринового альдегида, различают D- и L-изомеры (все природные α -аминокислоты — только L-изомеры, и причина этого не установлена).

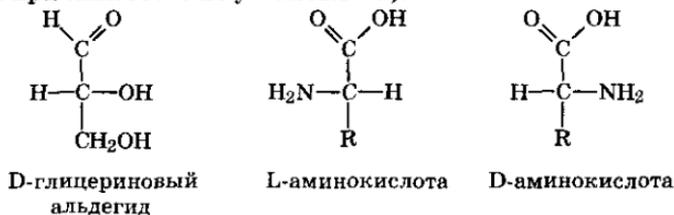
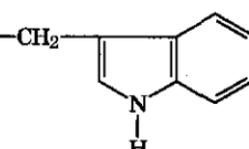
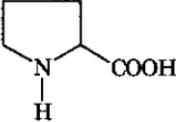
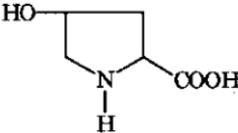


Таблица 37. α -аминокислоты, входящие в состав белков.

Аминокислота	Обозначение	-R
Глицин	Gly (G)	-H
Аланин	Ala (A)	-CH ₃
Валин	Val (V)	-CH(CH ₃) ₂
Лейцин	Leu (L)	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
Изолейцин	Ile (I)	-CH ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
Цистеин	Cys (C)	-CH ₂ -SH
Метионин	Met (M)	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
Серин	Ser (S)	-CH ₂ -OH
Треонин	Thr (T)	-CH(OH)-CH ₃
Фенилаланин	Phe (F)	-CH ₂ -C ₆ H ₅
Тирозин	Tyr (Y)	-CH ₂ -  -OH
Триптофан	Trp (W)	-CH ₂ - 
Аспарагиновая кислота	Asp (D)	-CH ₂ -COOH
Глутаминовая кислота	Glu (E)	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
Аспарагин	Asn (N)	-CH ₂ -CO-NH ₂
Глутамин	Gln (Q)	-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH ₂
Гистидин	His (H)	-CH ₂ - 
Лизин	Lys (K)	-(CH ₂) ₄ -NH ₂

Аминокислота	Обозначение	-R
Аргинин	Arg (R)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{C}=\text{NH}$ H NH ₂
Пролин (иминокислота)	Pro (P)	
Оксипролин (иминокислота)	Нур (-)	

9.3.2. Получение

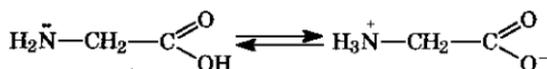
В настоящее время известно довольно много способов получения аминокислот — как синтеза, так и выделения из природных объектов. Наиболее общим методом, позволяющим получить аминокислоты любого строения, является метод, предложенный Э.Фишером еще на рубеже XIX–XX веков.

Метод основан на замещении галогена в молекуле галогензамещенной карбоновой кислоты на аминогруппу под действием аммиака:



9.3.3. Физические свойства

В свободном состоянии и в нейтральных водных растворах α -аминокислоты существуют в виде внутренних солей:

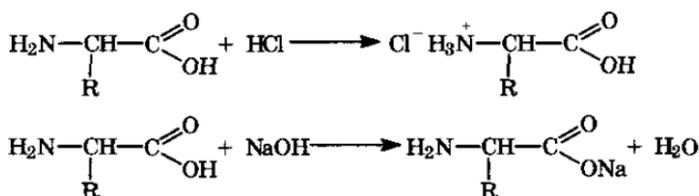


Поэтому по физическим свойствам аминокислоты близки к неорганическим солям.

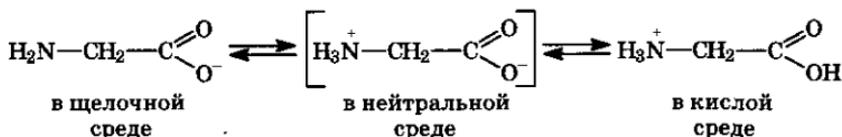
Аминокислоты представляют собой хорошо растворимые в воде твердые кристаллические вещества, часто с приятным запахом. В органических неполярных растворителях аминокислоты растворяются плохо. Плавятся при высоких температурах и обычно с разложением.

9.3.4. Химические свойства

1. Химические свойства аминокислот определяются наличием в их структуре нескольких функциональных групп, в общем случае — аминогруппы (придает аминокислотам свойства оснований) и карбоксильной группы (определяет кислотные свойства). Поэтому в реакциях аминокислоты способны проявлять как кислотные, так и основные свойства — это *амфотерные соединения*, реагирующие и с кислотами, и с основаниями. В результате образуются соответствующие соли:



В зависимости от кислотности среды аминокислоты в растворе существуют в одной из форм:



Если в аминокислоте преобладают кислотные группы (аминокислоты с кислотным радикалом — аспарагиновая и глутаминовая), то раствор аминокислоты имеет кислую реакцию. Растворы аминокислот с основными радикалами (гистидин, лизин, аргинин) имеют щелочную реакцию.

2. Аминокислоты способны вступать в реакцию как с участием аминогруппы, так и с участием карбоксильной группы, характерные для соответствующих классов соединений.

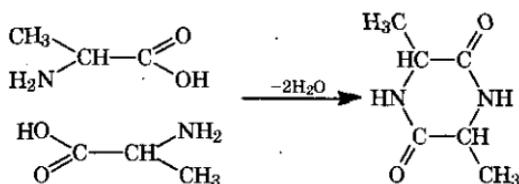
В качестве примера рассмотрим реакцию по аминогруппе (*взаимодействие с азотистой кислотой*):

время разработаны соответствующие приборы — аминокислотные анализаторы и секвенаторы¹.

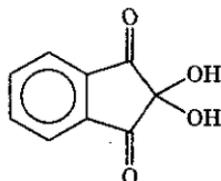
Важнейшей особенностью пептидов является высокая биологическая активность многих пептидов.

Некоторые синтетические полипептиды являются основой синтетических волокон (см. Главу 12).

4. α -аминокислоты образуют также циклические амиды — диоксопиперазины, например:



5. Качественной реакцией на аминокислоты является образование окрашенных в сине-фиолетовый цвет продуктов с нингидрином (аминокислоты им окисляются):



нингидрин

Ароматические аминокислоты при нагревании взаимодействуют с концентрированной HNO_3 (нитруется бензольное кольцо); продукты окрашены в желтый цвет (ксантопротеиновая² реакция).

9.4. Представление о структуре белка

9.4.1. Общая характеристика

Белки представляют собой природные полимеры, структурную основу которых составляют длинные полипептидные цепи, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

1 От англ. *Sequent* — следующий, *sequence* — последовательность, ряд.

2 От греч. *ксантос* — желтый.

Молекулярные массы белков колеблются от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Это означает, что в составе макромолекулы белка может быть от нескольких десятков до сотен тысяч аминокислотных остатков. Например, гормон *окситоцин* (вырабатывается гипофизом) состоит из 9 аминокислотных остатков (м.м. = 1007), фермент *рибонуклеаза* состоит из 124 аминокислотных остатков (м.м. около 15000), а молекулярные массы вирусных белков достигают 50 млн.

По составу белки делят на *простые (протеины)* и *сложные (протеиды)*. Протеины состоят только из аминокислотных остатков. Протеиды представляют собой соединения белковой части (т.е. полипептидов; белковую часть сложных белков называют *апобелком*) с небелковой частью (*простетической частью*).

В зависимости от природы небелковой части выделяют следующие группы протеидов:

- *нуклеопротеиды* (соединения белка с нуклеиновыми кислотами);
- *гликопротеиды* и *мукопротеиды* (соединения белка с углеводами);
- *металлопротеиды* (сложные белки, содержащие комплексно-связанные ионы металлов);
- *липопротеиды* (соединения белков с липидами — фосфатидами, сфингомиелинами, полиеновыми пигментами);
- *фосфолипиды* (содержат остатки фосфорной кислоты).

Белковые и небелковые части сложных белков могут быть связаны ковалентно или представлять собой комплексные соединения.

По их способности растворяться в воде белки делят на *глобулярные* и *фибрилярные*.

Глобулярные белки растворяются в воде или образуют в ней коллоидные растворы. Их структура весьма компактна: внутри глобулы расположены гидрофобные аминокислоты, а на поверхности глобулы расположены гидрофильные и гидрофобные аминокислоты. При этом пространственно сближенные функциональные группы аминокислот образуют ансамбли (центры), обладающие высокой реакционной способностью (каталитические центры ферментов) или способностью к образованию комплексов с другими молекулами (например, антитела).

Большинство белков являются глобулярными (например, *альбумин* — яичный белок, *казеин* — содержится в молоке). Как правило, они чувствительны к внешним условиям: изменение рН, температуры и т.п. может приводить к нарушению их пространственной структуры (*денатурация белков*).

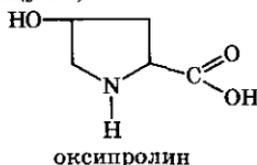
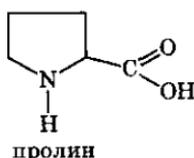
Фибриллярные белки обладают вытянутой структурой. От способа укладки полипептидных цепей зависят такие их свойства, как прочность, растяжимость и т.д. В организме они обычно выполняют структурообразующую функцию: из кератина состоят ногти, волосы, перья; коллаген входит в состав сухожилий и мускулов; эластен — в состав сосудов и сухожилий. Фибриллярные белки не растворяются в воде и весьма устойчивы к действию кислот и щелочей.

9.4.2. Структура белка

Выделяют 4 уровня структурной организации белков — соответственно, первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура.

Первичная структура белка — это последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи (рис. 46).

В состав белков входят 19 α -аминокислот и две иминокислоты (пролин и оксипролин) (см. Таблицу 37).



Первичная структура белка (т.е. его химическое строение) была впервые установлена английским биохимиком Ф.Сэнджером. Сэнджер установил первичную структуру инсулина — он затратил на эту работу 10 лет. В настоящее время первичную

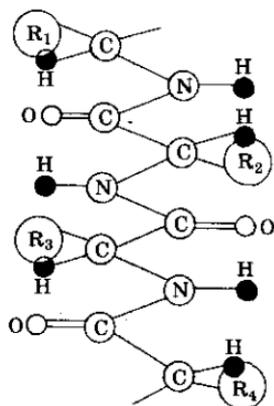


Рис. 46. Первичная структура белка. Рис. 47. Вторичная структура белка (α -спираль).

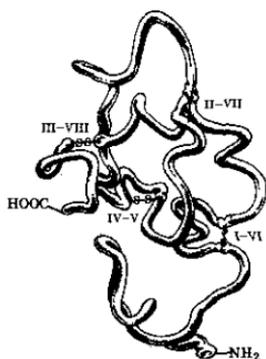


Рис. 48. Третичная структура рибонуклеазы. Римскими цифрами обозначены остатки цистеина, связанные S-S связями.

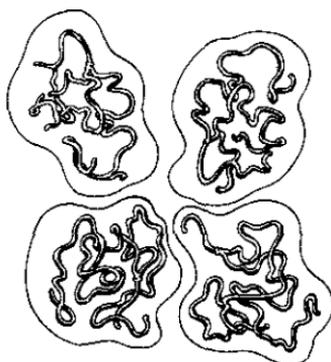


Рис. 49. Четвертичная структура белка.

структуру белков можно устанавливать автоматически с помощью приборов — аминокислотного анализатора и секвенатора.

Вторичная структура белка — это конформация полипептидной цепи, т.е. упорядоченное свертывание полипептидной цепи в результате образования внутримолекулярных водородных связей между карбокси- и аминогруппами. Существует два основных способа укладки цепи: α -спираль и β -структура.

α -спирали (см. рис. 47) на один ее виток приходится 4 аминокислотных остатка, причем обычно они расположены так, что все радикалы аминокислот находятся снаружи спирали. Эта конформация цепи характерна для глобулярных белков.

β -структура (т.н. складчатая листовая структура) — пептидная цепь растянута, а участки вытянутых полипептидных цепей расположены параллельно друг другу и удерживаются водородными связями (β -форма напоминает «жгут»). Эта структура более характерна для фибриллярных белков, хотя существуют белки, в которых сочетаются элементы α -спирали и β -формы.

Третичная структура белка — это трехмерная конфигурация (расположение) его полипептидной цепи (α -спирали или β -формы) в пространстве (рис. 48). Третичная структура существует за счет взаимодействия различных функциональных групп полипептидной цепи: образования дисульфидных «мостиков» —S-S— между атомами серы цистеиновых остатков, за счет ион-

ных взаимодействий противоположно заряженных групп и за счет гидрофобных взаимодействий (цепь сворачивается так, чтобы гидрофобные участки были внутри, а гидрофильные группы — снаружи).

Четвертичная структура белка соответствует размещению в пространстве нескольких одинаковых или разных молекул (белковых субъединиц), которые объединяются в более крупный агрегат. Такие агрегаты удерживаются благодаря взаимодействию между боковыми цепями отдельных молекул белка.

Четвертичная структура белков — явление довольно редкое (ее имеют не все белки, а только некоторые — например, гемоглобин). Поэтому *высшей формой пространственной организации белков считают третичную структуру*.

Разрушение вторичной и третичной структур белков называют их *денатурацией* (она может быть обратимой и необратимой).

Интересно, что высшие формы организации молекулы белка определяются ее первичной структурой: синтезированная искусственно полипептидная цепь обладает биологической активностью (т.е. сама «сворачивается» и пространственно организуется так же, как и ее природные аналоги).

Для искусственного синтеза белков в 60-х годах XX века был предложен твердофазный метод: первую аминокислоту закрепляют на твердом носителе и последовательно «пришивают» аминокислоты в заданном порядке. В настоящее время некоторые белки получают микробиологически (белок вырабатывается определенными видами бактерий — например, так получают инсулин).

Значение белков в организмах чрезвычайно велико, а выполняемые ими функции весьма разнообразны. Они выполняют роль катализаторов (ферменты); выполняют транспортные функции (гемоглобин); избирательно взаимодействуют с другими структурами, распознают и связывают чужеродные для организма объекты (иммуноглобулины); являются строительным материалом клеток и т.д.

10

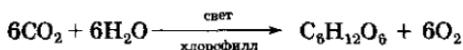
Углеводы

10.1. Общая характеристика

Углеводы (сахара) — это обширный класс органических соединений, имеющих общую формулу $C_mH_{2n}O_n$ (где m и $n \geq 3$).

Углеводы широко распространены в природе: в растениях содержится до 80% (сухого веса) углеводов, в организмах животных — до 2% (сухого веса). Они входят в состав всех живых организмов.

В природе углеводы образуются в результате фотосинтеза: в зеленых листьях на солнечном свете диоксид углерода воздуха превращается в сахара за счет солнечной энергии (катализатор процесса — пигмент *хлорофилл*):

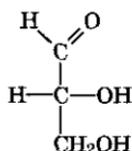


В зависимости от числа остатков моносахаров углеводы разделяют на три группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды. *Моносахариды* — такие углеводы, которые не могут гидролизироваться с образованием более простых углеводов. *Олигосахариды*¹ — продукты конденсации нескольких (от 2 до 8, чаще всего — двух) молекул моносахаридов. *Полисахариды* (крахмал, целлюлоза) — образованы большим числом молекул моносахаридов, это высокомолекулярные соединения.

10.2. Моносахариды. Понятие о пространственных изомерах углеводов

Все моносахариды разделяют на *альдозы* и *кетозы* в зависимости от того, имеется ли в молекуле моносахарида альдегидная или кетонная группа. Простейший моносахарид — глицериновый альдегид ($C_3H_6O_3$):

1 От греч. «олигос» — мало.



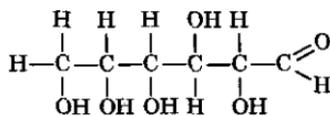
Остальные моносахариды делят на группы по числу атомов кислорода (обычно это число равно числу атомов углерода): *тетрозы* ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$), *пентозы* ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) и *гексозы* ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Наиболее распространены в природе (из всех моносахаридов) *альдопентозы* (арабиноза, ксилоза, рибоза) и *альдогексозы* (глюкоза, манноза, галактоза). Самой распространенной *кетогексозой* является фруктоза.

Рассмотрим строение и свойства моносахаридов на примере глюкозы и фруктозы — наиболее распространенных представителях групп альдоз и кетоз.

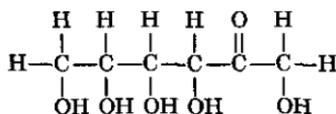
10.2.1. Строение

Глюкоза и фруктоза являются изомерами — их строение различно, но молекулярные формулы совпадают — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

При изучении структуры этих моносахаридов было установлено, что в состав молекул глюкозы и фруктозы входят неразветвленный углеродный скелет, пять гидроксильных групп и одна карбонильная группа, но *глюкоза* — это пятиатомный альдегидспирт, а *фруктоза* — кетонспирт с пятью гидроксильными группами:

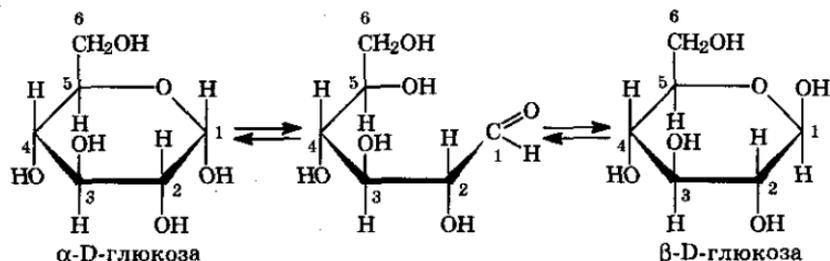


D(+)-глюкоза



D(-)-фруктоза

Дальнейшие исследования показали, что моносахариды могут существовать в виде нескольких *таутомерных форм*. Например, в твердом состоянии (в кристаллах) молекулы глюкозы находятся в одной из двух циклических форм (α - или β -глюкоза), которые образуются при внутримолекулярном взаимодействии альдегидной группы и гидроксильной группы при пятом атоме углерода. В водном растворе существует равновесие между тремя формами — α -глюкозой, линейной (ациклической формой) и β -глюкозой:



Буквой α обозначают такую циклическую форму моносахаридов, в которой группа $-\text{OH}$ при первом атоме углерода и группа CH_2OH при пятом атоме углерода находятся по разные стороны от плоскости молекулы.

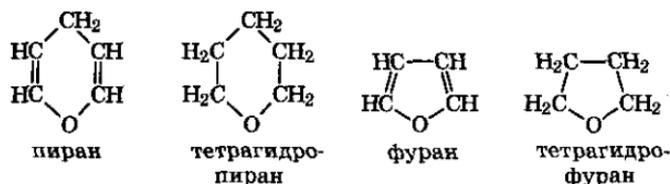
Буквой β обозначают формы моносахаридов, в которых эти группы расположены по одну сторону от плоскости молекулы.

Буквой D обозначают такую конфигурацию (направление связей с заместителями) асимметричного атома углерода, наиболее отдаленного от карбонильной группы, в молекуле моносахарида, которая совпадает с конфигурацией глицеринового альдегида (см. выше). Зеркально симметричную конфигурацию обозначают буквой L . Интересно, что все природные углеводы — D -изомеры.

Наконец, знаками $+$ и $-$ обозначают направление вращения плоскости поляризации света ($+$) — правое вращение, ($-$) — левое.

Циклические формулы моносахаридов могут содержать пять или шесть атомов в цикле.

Сахара с шестичленными циклами называют *пиранозными*, например, глюкоза — это глюкопираноза (т.к. основу их структуры составляет шестичленное кольцо пирана). Циклические формы моносахаридов с пятичленным циклом называют *фуранозными* (в их основе лежит кольцо фурана). Например, фруктоза в циклической форме представляет собой фруктофуранозу:



Названия моносахаридов содержат греческие названия числа атомов кислорода (углерода) и окончание *-оза* (тетроза, пентоза, гексоза).

Наличие альдегидной группы обозначают прибавлением приставки *альдо*- (глюкоза — альдогексоза), наличие кетонной группы выражают приставкой *кето*- (фруктоза — кетогексоза).

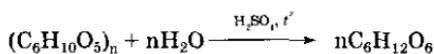
Изомерия моносахаридов обусловлена наличием:

- 1) альдегидной или кетонной группы (структурная изомерия);
- 2) асимметричного атома углерода (одного или нескольких), следовательно — оптическая изомерия;
- 3) таутомерии (*равновесие между разными формами молекулы — пространственная изомерия*).

Количество изомеров у сахаров вообще очень велико. Например, вещество с молекулярной формулой $C_6H_{12}O_6$ может иметь около 100 изомерных форм.

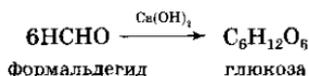
10.2.2. Получение моносахаридов

Реально моносахариды выделяют из природных объектов. Например, глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:



Кроме того, многие моносахариды встречаются в природе в свободном виде. Например, *глюкоза* (виноградный сахар) содержится в виноградном соке (и других растениях), *фруктоза* (плодовый сахар) — в сладких плодах. Мед — это смесь фруктозы и глюкозы (в основном).

Первый синтетический моносахарид (глюкоза) был получен А.М.Бутлеровым в 1861 году:



10.2.3. Физические свойства

Моносахариды — это бесцветные кристаллические вещества, очень хорошо растворимые в воде. В неполярных органических растворителях моносахариды не растворяются, в спирте растворяются плохо. При нагревании до 120–150°C разлагаются, не плавясь (образование карамели). Водные растворы имеют нейтральную реакцию.

Все моносахариды сладкого вкуса. Фруктоза приблизительно в три раза более сладкая, чем глюкоза.

Все моносахариды оптически активны.

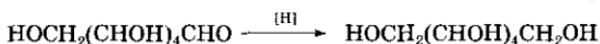
10.2.4. Химические свойства

Химические свойства моносахаридов определяются наличием в их молекулах гидроксильных групп и карбонильной группы (в линейной форме). Следует отметить, что по реакционной способности ОН-группы не равноценны. Группа —ОН при первом атоме углерода в цикле (т.н. *гликозидный гидроксил*), в отличие от остальных ОН-групп, легко вступает в реакцию со спиртами в присутствии кислоты и замещается на остаток спирта —OR с образованием простого эфира (гликозида — см. ниже).

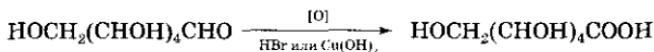
Рассмотрим химические свойства моносахаридов на примере глюкозы.

Реакции альдегидной группы

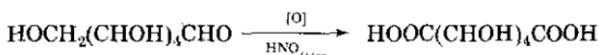
а) Восстановление альдегидной группы приводит к образованию *сорбита* (шестиатомного спирта):



б) Окисление мягкими окислителями (хлорная или бромная вода) приводит к образованию одноосновной кислоты (окисляется только альдегидная группа). Сильные окислители превращают в СООН-группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группу с образованием двухосновной кислоты.

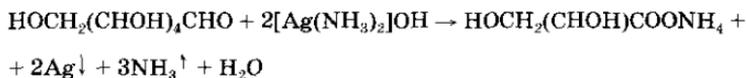


глюконовая кислота

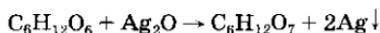


глюкаронная кислота

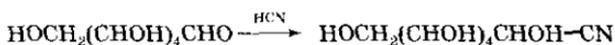
Как и все альдегиды, глюкоза вступает в реакцию «серебряного зеркала» с образованием аммонийной соли глюконовой кислоты:



Упрощенная форма записи:

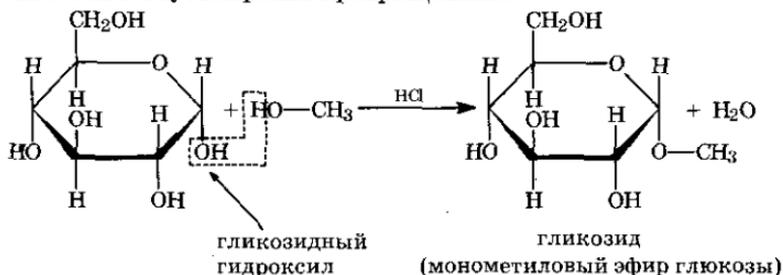


в) Присоединение синильной кислоты к альдегидной группе позволяет удлинить углеводородную цепь:

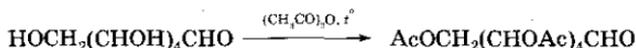


Реакции гидроксильных групп

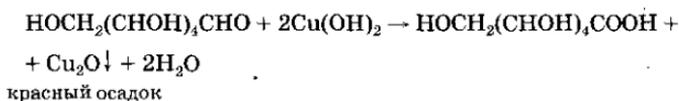
а) *Алкилирование* — образование *гликозидов* (в реакцию обычно вступает гликозидный гидроксил). Образующийся гликозид не способен к таутомерным превращениям.



б) *Ацилирование* глюкозы приводит к образованию сложных эфиров, причем реакция идет по всем гидроксильным группам (реакция этерификации) (здесь Ac — группа CH_3CO):



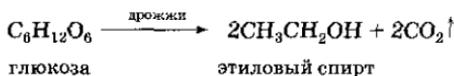
в) Взаимодействие с гидроксидом меди (II) приводит к образованию алкоголята меди (характерное синее окрашивание, см. Главу 4.2.3). Реакцию проводят при комнатной температуре, т.к. при нагревании глюкоза окисляется до глюконовой кислоты:



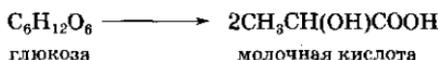
Брожение

Брожением называют процесс, при котором происходит расщепление моносахаридов некоторыми микроорганизмами. В зависимости от основных продуктов, получающихся при брожении, различают следующие виды брожения:

а) спиртовое:



б) молочнокислое:



в) маслянокислое:



10.2.3. Применение глюкозы

Когда речь идет о таких жизненно важных веществах, как белки, углеводы, аминокислоты и некоторые другие, правильнее рассматривать не способы их применения, а ту роль, какую они играют в биологических процессах.

Например, *глюкоза* является важнейшим источником энергии для большинства живых организмов. При биологических превращениях глюкозы в организме (т.е. в процессе ее *метаболизма*) высвобождается энергия, которая накапливалась путем фотосинтеза — фактически глюкоза является природным аккумулятором солнечной энергии. Поэтому глюкоза — это важнейшее питательное вещество, хотя в пище человека она присутствует обычно не только в свободном виде, но и как составная часть олиго- и полисахаридов. Поскольку глюкоза входит в состав крови человека (около 0,1%), то она является компонентом кровезаменителей. Ее используют также в качестве сырья в производстве витамина С и глюконата кальция, этанола, молочной кислоты и других ценных продуктов.

10.2.4. Фруктоза

Выше мы говорили о том, что фруктоза является структурным изомером глюкозы (та же молекулярная формула $C_6H_{12}O_6$), но в линейной форме фруктоза имеет не альдегидную, а кето-группу. Поэтому при образовании циклической формы фруктоза дает пятичленный цикл (кетофуранозу — фруктофуранозу). В водных растворах фруктозы наблюдается равновесие:



В отличие от глюкозы, фруктоза вступает только в реакции, характерные для многоатомных спиртов, но не участвует в реакциях, требующих наличия альдегидной группы. Например, фруктоза не реагирует с аммиачным раствором серебра (не дает реакцию «серебряного зеркала»).

Как и глюкоза, фруктоза содержится в пчелином меде, а также в соках сладких фруктов (за что ее и назвали фруктовым, или плодовым сахаром).

10.4.1. Крахмал

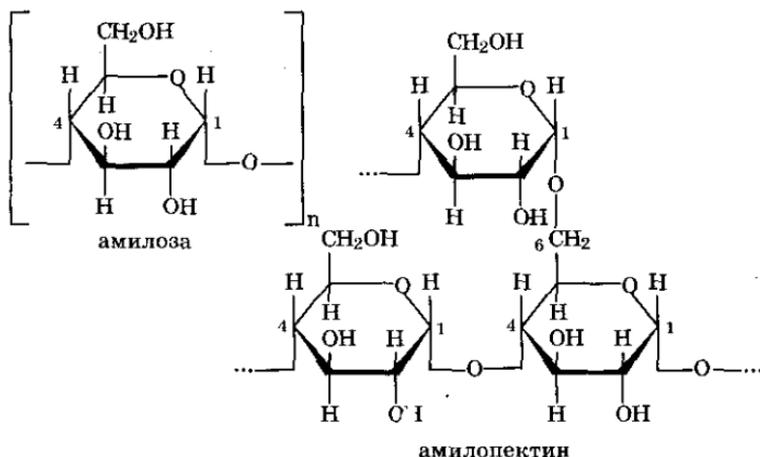
Крахмал — это природный полисахарид, образованный остатками α -глюкозы. Крахмал образуется в растениях при фотосинтезе и представляет собой белый безвкусный порошок, нерастворимый в холодной воде и набухающий в горячей воде, в которой он постепенно растворяется.

Наиболее богаты крахмалом зерна злаков (зерна риса, пшеницы, кукурузы) и клубни картофеля.

Крахмал не является индивидуальным веществом — это смесь полисахаридов *амилопектина* и *амилозы*, которые состоят из остатков глюкозы, но различаются формой молекул.

Амилоза — это линейный полисахарид, цепь которого свернута в спираль с внутренним каналом диаметром около 0,5 нм. Внутри этого канала могут располагаться некоторые подходящие по размеру молекулы, например, молекула йода. В результате образуется комплекс (соединение включения), который имеет характерное фиолетовое окрашивание, поэтому реакция с йодом (появление окрашивания) является *качественной на крахмал* (или, наоборот, на йод).

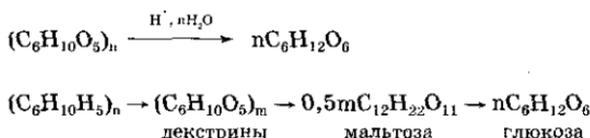
Амилопектин имеет разветвленное строение, приближающееся к шарообразной форме. В его молекуле остатки глюкозы связаны 1,4- и 1,6-связями:



В отличие от растворимой в воде амилозы, амилопектин в воде не растворяется. Именно амилопектин «отвечает» за образование

клейстера — вязкого раствора, который образуется при охлаждении растворенного в горячей воде крахмала.

Наиболее важным химическим свойством крахмала является его гидролиз, конечным продуктом которого является глюкоза:



Этот процесс широко используется в промышленности для получения глюкозы. Ферментативный гидролиз крахмала позволяет получить, используя различные культуры дрожжей, этиловый или бутиловый спирт, ацетон, молочную, лимонную или глюконовую кислоту и другие продукты.

Помимо того, что крахмал является сырьем для получения многих ценных продуктов, он является также основным источником углеводов в пище человека: в больших количествах крахмал содержится в хлебе, крупах и овощах (особенно в картофеле).

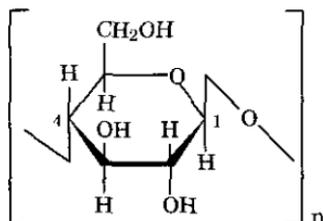
10.4.2. Целлюлоза

Целлюлоза (клетчатка) — наиболее распространенный в растительном мире полисахарид. Из целлюлозы состоят стенки клеток растений: древесина на 60% состоит из целлюлозы, а волокна хлопчатника (вата) — на 98%.

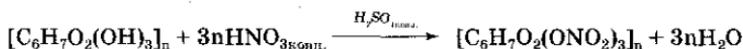
Целлюлоза представляет собой твердое белое вещество, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях. Она хорошо растворяется в реактиве Швейцера — концентрированном аммиачном растворе гидроксида меди (II). Из этого раствора целлюлозу осаждают кислотами в виде волокон (гидратцеллюлоза).

Состав целлюлозы выражается формулой $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5)_n$, где $n \leq 10-12$ тыс. Молекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, имеют только линейное строение, причем цепи расположены параллельно друг другу и соединены между собой множеством водородных связей в т.н. волокна — отсюда неспособность целлюлозы растворяться в воде.

Молекула целлюлозы состоит из остатков β -глюкозы, связанных через первый и четвертый атомы углерода:



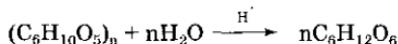
Из химических свойств целлюлозы важнейшим является способность к образованию сложных эфиров за счет имеющихся гидроксильных групп (при записи химических реакций их принято выделять). При взаимодействии с концентрированными кислотами (уксусной или азотной) образуются соответствующие эфиры:



Продукт полной этерификации (*тринитрат целлюлозы*) является основой *бездымного пороха*.

Ацетаты целлюлозы используют при получении лаков, негорючей киноплёнки и ацетатного волокна.

Гидролиз целлюлозы в кислой среде приводит к образованию глюкозы:



Ображивание целлюлозы приводит к образованию этилового спирта, который в этом случае называют гидролизным.

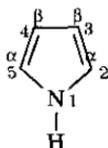
Применение целлюлозы весьма разнообразно. Из нее делают бумагу — дешевые сорта делают из древесины хвойных пород, лучшие сорта — из льняной и хлопчатобумажной макулатуры. Из хлопка и льна, которые почти полностью состоят из целлюлозы, делают ткани — соответственно хлопчатобумажные и льняные. Из пеньки делают веревки и канаты. Как уже было сказано, целлюлоза является сырьем при получении ацетатных волокон (искусственный шелк), пластмассы (целлулоид и целлофан), киноплёнки, лаков, бездымного пороха и многого другого.

11

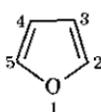
Гетероциклические соединения.
Пиррол. Пиридин. Пиримидиновые
и пуриновые основания, входящие в
состав нуклеиновых кислот.
Представление о структуре
нуклеиновых кислот

11.1. Общая характеристика

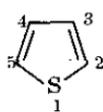
Гетероциклическими называют соединения, которые содержат в молекуле цикл, в состав которого помимо атомов углерода входят атомы других элементов (*гетероатомы*) — азот, кислород и некоторые другие. Наиболее часто в природе встречаются гетероциклы, содержащие атомы азота, кислорода и серы. Примерами таких веществ являются пятичленные гетероциклические соединения (пиррол, фуран, тиофен) и шестичленный гетероцикл пиридин:



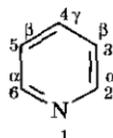
пиррол
(азол)



фуран
(оксол)

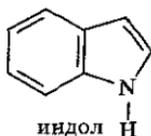


тиофен
(тиол)

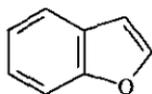


пиридин
(азин)

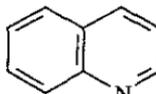
Следует упомянуть также конденсированные гетероциклические соединения, из которых наиболее часто встречаются в природе индол, хинолин, а также бензофуран и бензотиофен.



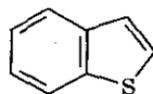
индол



бензофуран

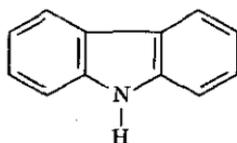


хинолин

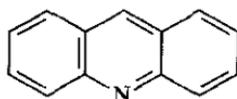


бензотиофен

В ряду трехъядерных конденсированных гетероциклов наиболее интересны акридин и карбазол.

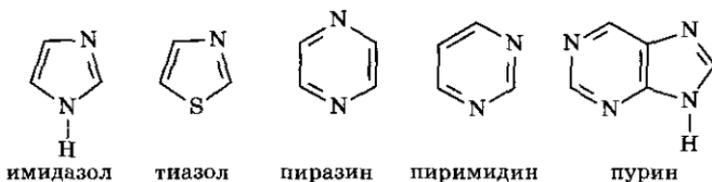


карбазол



акридин

В природе встречаются также соединения с несколькими гетероатомами, такие, как имидазол, тиазол, пиазин, пиримидин, пурин и многие другие.



Гетероциклические соединения классифицируются по общему числу атомов в цикле, по природе гетероатома и по числу гетероатомов в цикле, а также по числу циклов в молекуле. В ряду этих соединений часто используются эмпирические названия. Номенклатура ИЮПАК используется в специальных случаях. Она достаточно сложна и потому не рассматривается в настоящем пособии.

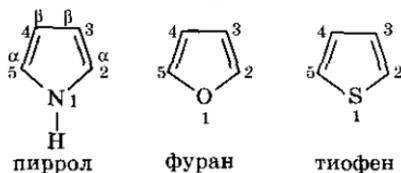
По химическим свойствам ароматические гетероциклические соединения близки к бензолу и его гомологам. Например, они вступают в реакции электрофильного замещения. В то же время наличие гетероатома нарушает симметрию ароматической π -электронной системы, поэтому гетероциклы более реакционно-способны по сравнению с бензолом.

11.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол

11.2.1. Строение и химические свойства

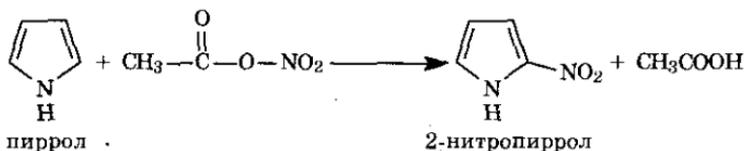
Особое значение в органическом синтезе играют ароматические гетероциклические соединения, содержащие пять атомов в цикле. Все атомы в цикле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. При этом сопряженная ароматическая π -электронная система сформирована из четырех электронов четырех атомов углерода и двух электронов гетероатома, находящихся на негибридных орбиталях.

Формулы простейших гетероциклов приведены ниже.

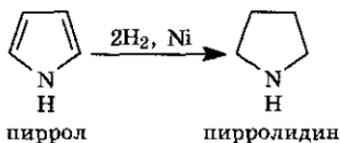


Эти соединения обладают химическими свойствами, во многом сходными со свойствами бензола.

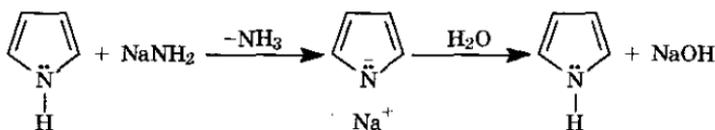
1. В частности, для них характерны реакции *электрофильного замещения* — галогенирование и нитрование, которые удобно рассматривать на примере пиррола:



2. С другой стороны, гетероциклические соединения так же, как и все ненасыщенные соединения, легко *гидрируются* по двойным связям. Реакции, как правило, ведут в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt). При этом пиррол превращается в тетрагидропиррол (пирролидин):



3. *Кислотно-основные свойства.* Пиррол обладает амфотерными свойствами. В безводных средах атом водорода при атоме азота способен замещаться атомами щелочных металлов. Образующаяся соль в воде легко гидролизуется по следующей схеме:

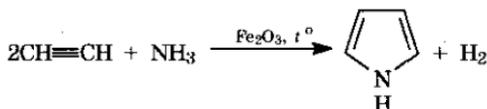


Кислотные свойства пиррола обусловлены тем, что свободная электронная пара атома азота вовлечена в образование ароматической шестизлектронной системы.

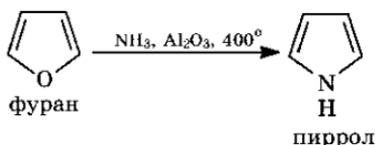
В сильных кислотах пиррол способен выступать в качестве *основания*. При этом происходит присоединение протона к атому азота, приводящее к разрушению ароматической системы и поляризации пиррола.

11.2.2. Получение пиррола

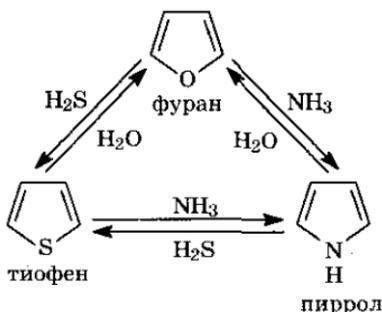
1. Выделение из каменноугольной смолы фракционной перегонкой.
2. Конденсация ацетилена с аммиаком при высокой температуре. Реакцию проводят, пропуская смесь реагентов над окислами железа:



3. Получение из фурана по *реакции Юрьева* — пропускание фурана в смеси с аммиаком над оксидом алюминия:



Р.К.Юрьев показал, что в определенных условиях (пропускание над катализатором Al_2O_3 при $400\text{--}500^\circ\text{C}$) все три пятичленные гетероцикла (пиррол, фуран и тиофен) способны к взаимным превращениям:



11.2.2. Физические свойства

В нормальных условиях пиррол представляет собой бесцветную жидкость ($t_{\text{кип}}=130^{\circ}\text{C}$), со слабым сладковатым запахом (напоминает запах хлороформа). На воздухе быстро темнеет в результате окисления. В воде пиррол растворяется плохо (<6%), но хорошо растворяется в органических растворителях.

11.2.3. Производные пиррола

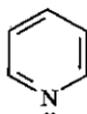
Некоторые производные пиррола (*порфирины*) широко распространены в живой природе и играют ключевую роль в важнейших биохимических процессах: в фотосинтезе (хлорофилл), в процессе переноса кислорода (гемоглобин). Кроме того, пиррол и его производные используются в синтезе различных красителей.

Химические свойства других упомянутых пятичленных гетероциклов (тиофена и фурана) во многом сходны со свойствами пиррола. Химические свойства тиофена приближаются к свойствам бензола. Соответственно, тиофен, как и фуран, не обладает кислотными свойствами, т.к. они не имеют подвижного водорода.

11.3. Пиридин

11.3.1. Строение и химические свойства

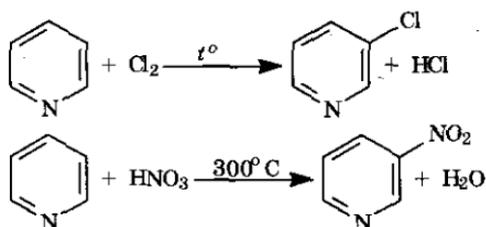
Пиридин — это хорошо изученное гетероциклическое ароматическое соединение. Шестичленный цикл пиридина содержит один атом азота. Его ароматическая система формально неотличима от ароматической системы молекулы бензола. Свободная пара электронов атома азота не участвует в образовании шестизлектронной ароматической системы, что качественно отличает пиридин от пятичленного азотсодержащего гетероцикла пиррола.



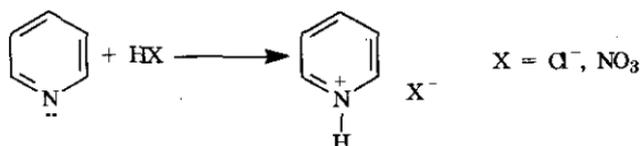
пиридин

Рассмотрим химические свойства пиридина.

1. Так же, как и бензол, пиридин вступает в реакции *электрофильного замещения* — реакции галогенирования и нитрования.

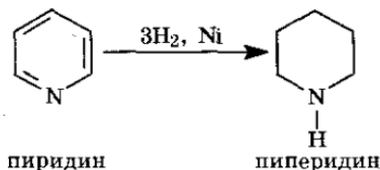


Эти реакции протекают в кислых средах, поэтому реально в реакцию вступает протонированная форма пиридина:

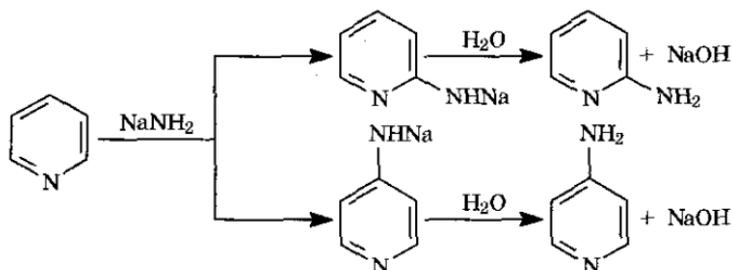


Поэтому реакции электрофильного замещения в случае пиридина протекают более медленно, чем соответствующие реакции бензола. Протонированный атом азота снижает электронную плотность на атомах углерода пиридинового ядра (–I-эффект). При этом он выступает как ориентант II рода, направляя реакцию электрофильного замещения в положение 3 и (или) 5 по отношению к атому азота.

2. *Гидрирование*. Подобно бензолу, пиридин присоединяет атомы водорода в присутствии катализаторов. Такое гидрирование приводит к образованию сильного основания — пиперидина.



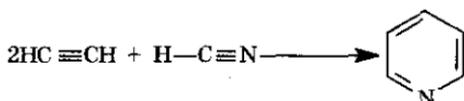
3. Для пиридина, в отличие от бензола, свойственны также реакции *нуклеофильного замещения*. В безводных средах в присутствии амида натрия протекает реакция *аминирования* (введение аминогруппы) в положения 2 и 4 (реакция А.Е. Чичибабина):



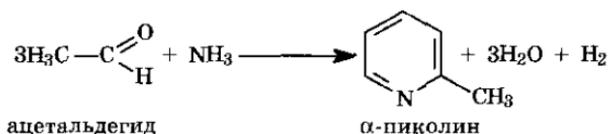
4. **Кислотно-основные свойства.** Выше было показано, что пиридин проявляет свойства основания: в кислых средах он присоединяет ион водорода. Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины.

11.3.2. Получение пиридина и его аналогов

1. Получение из каменноугольной смолы.
2. Конденсация ацетилена с синильной кислотой:



3. Получение α -пиколина конденсацией ацетальдегида с аммиаком:



11.3.3. Физические свойства

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом ($t_{\text{кип}}=115^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}=-43^\circ\text{C}$). Смешивается с водой и некоторыми органическими растворителями (диметилформамид, этанол, ацетон).

11.3.4. Значение пиридина и его производных

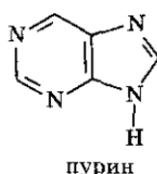
Пиридин и его производные используют в синтезе лекарственных веществ, красителей и пестицидов. Его широко используют в качестве растворителя.

В живой природе важную роль играет производное пиридина — амид никотиновой кислоты, который входит в состав важнейших ферментных систем.

11.4. Ароматические гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами

Эта группа гетероциклов интересна тем, что в нее входят соединения (*пурины* и *пиримидины*), которые являются важными компонентами *нуклеиновых кислот*.

Одноядерные шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота в цикле имеют общее название *диазинов*, структура одного из которых (пиримидина) приведена ниже:

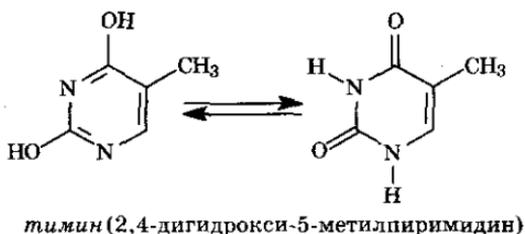
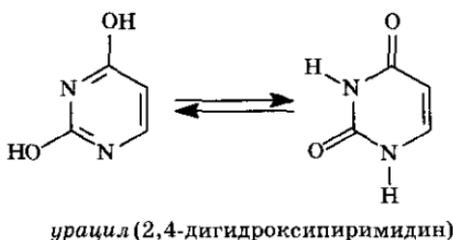


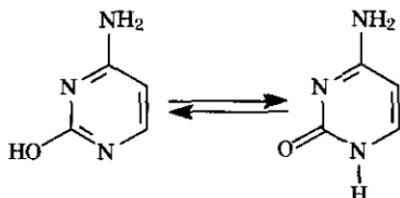
Диазины различаются взаимным расположением атомов азота в ядре.

Наиболее интересным представителем ряда двухядерных гетероциклов является *пурин* (см. выше).

Пурины и пиримидины — относительно слабые основания, причем пиримидин более слабое основание, чем пиридин.

В состав *нуклеиновых кислот* (см. ниже) входят следующие производные пиримидина:

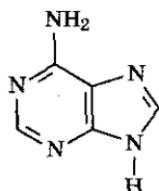
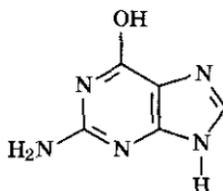




цитозин (4-амино-2-гидроксиимидин)

В водных средах эти соединения присутствуют обычно в нескольких таутомernih формах (см. выше), равновесие между которыми определяется конкретными условиями (температурой, рН среды, ионной силой — концентрацией солей).

В состав нуклеиновых кислот входят также следующие производные пурина:

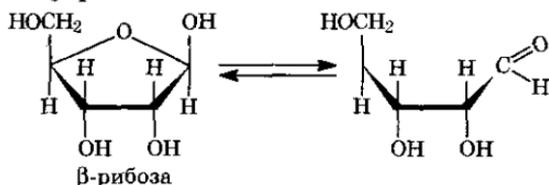
аденин
(6-аминопурин)гуанин
(2-амино-6-окси-пурин)

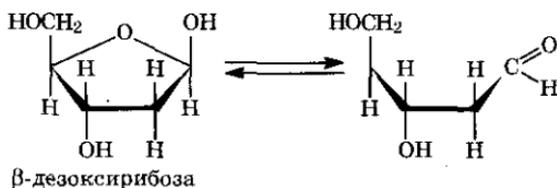
Наиболее важной реакцией пуриновых и пиримидиновых оснований, приведенных выше, является конденсация с сахарами, в первую очередь, с рибозой и дезоксирибозой (см. ниже).

11.5. Представление о структуре нуклеиновых кислот

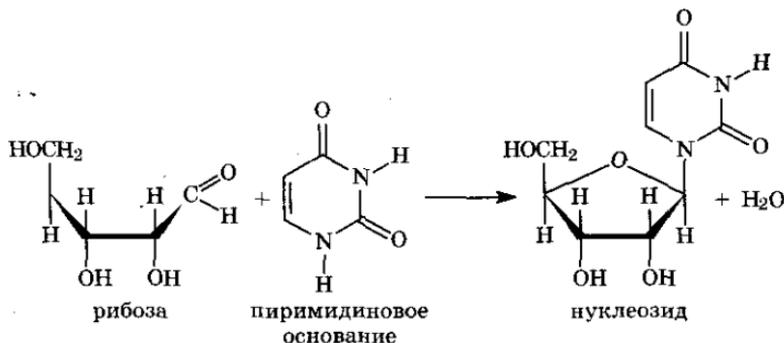
Известны два типа нуклеиновых кислот: *дезоксирибонуклеиновая кислота* (ДНК) и *рибонуклеиновая кислота* (РНК). Это высокомолекулярные соединения, в основе которых сополимер фосфорной кислоты и дезоксирибозы (ДНК) или рибозы (РНК).

Рибоза и *дезоксирибоза* — это моносахариды (альдозы) с пятью атомами углерода, которые могут существовать в двух таутомernih формах:

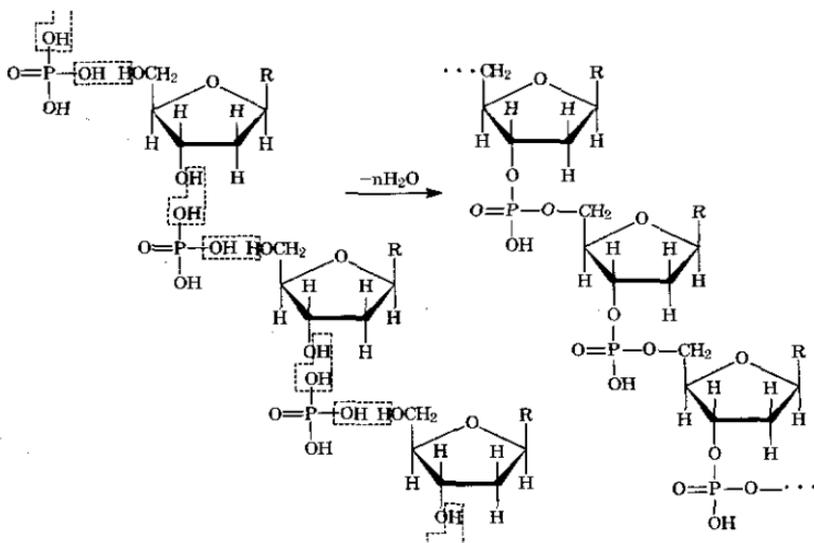




За счет взаимодействия с альдегидной группой рибозы (дезоксирибозы) пуриновые и пиримидиновые основания связаны с высокомолекулярной цепью нуклеиновых кислот, например:



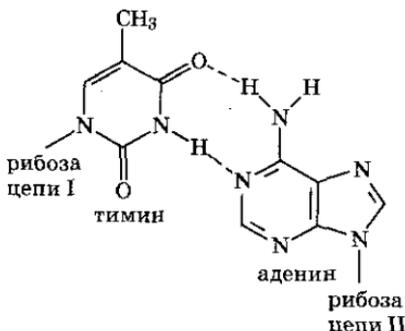
Ниже приводится схема реакции сополимеризации фосфорной кислоты и производных рибозы (дезоксирибозы).



где R — пуриновые и пиримидиновые основания.

Приведенные схемы показывают, из каких фрагментов состоят нуклеиновые кислоты. Они даны для наглядной демонстрации химического состава ДНК и РНК. В то же время механизм их образования в живых организмах гораздо сложнее.

Высокомолекулярные цепи сополимеров способны самопроизвольно формировать спиральные структуры, включающие две полимерные цепи, которые удерживаются вместе за счет образования водородных связей между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, например:



Существование ДНК в форме двойной спирали было впервые доказано Дж. Уотсоном и Ф. Криком в 1953 году.

Биологическая роль нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты играют чрезвычайно важную роль в механизме наследственности. ДНК в основном локализована в ядре клетки и всего организма в целом. Пуриновые и пиримидиновые основания являются «буквами» кода. Последовательность расположения пуриновых и пиримидиновых оснований вдоль полимерной цепи ДНК образует «текст», который «считывается» определенными биохимическими механизмами в процессе развития клетки (организма).

Роль РНК принципиально иная: во-первых, этот тип нуклеиновых кислот участвует в синтезе клеточных белков, и во-вторых, на РНК переписывается текст генетического кода с ДНК.

12

Реакции полимеризации и поликонденсации

12.1. Общие понятия

В настоящее время к высокомолекулярным соединениям (полимерам) принято относить вещества с молекулярной массой более 5000. Молекулы высокомолекулярных соединений называют *макромолекулами*.

Следует отметить, что по числу атомов, входящих в состав молекулы (или по величине ее молекулярной массы), нельзя провести резкой границы между низко- и высокомолекулярными соединениями. Например, некоторые сложные производные сахаров с молекулярной массой около 1000 (китайский и турецкий танин) являются типичными низкомолекулярными соединениями, а парафины с той же молекулярной массой обладают всеми свойствами полимеров.

Переход от низкомолекулярного к высокомолекулярному соединению связан с качественным (принципиальным) изменением свойств, обусловленным количественным изменением молекулярной массы.

К сожалению, в ограниченном по объему пособии мы не можем рассмотреть этот интересный раздел химии подробно. Тем не менее отметим *важнейшие свойства полимеров, отличающие их от низкомолекулярных веществ*.

1. В большинстве случаев макромолекулы полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — *элементарных (мономерных) звеньев*:



Поэтому формулу полимеров часто записывают в виде:



где $-A-$ — это участок цепи (фрагмент) — элементарное звено, а n — число элементарных звеньев в цепи, которое характеризует *сте-*

пень полимеризации (P). Следовательно, степень полимеризации — это отношение молекулярных масс макромолекулы (M) и элементарного звена (m):

$$P = \frac{M}{m}$$

Понятие молекулярной массы в химии полимеров совершенно отличается от соответствующего понятия в химии низкомолекулярных веществ, для которых значение молекулярной массы — это константа, характеризующая индивидуальность данного соединения. В этом (классическом) случае изменение молекулярной массы свидетельствует о переходе к другому веществу и сопровождается соответствующим изменением физических, а часто и химических свойств (вспомните, например, гомологические ряды низших алканов). В случае высокомолекулярных соединений ситуация принципиально иная. При достаточно высоких молекулярных массах различия в физических свойствах гомологов как бы сглаживаются, усредняются, и они теряют свою индивидуальность. При переходе от гомолога к гомологу их физические свойства практически не изменяются в широком интервале молекулярных масс. Поэтому молекулярная масса полимера — это величина *среднестатистическая*, а не константа, определяющая индивидуальные свойства данного соединения. Для характеристики полимера используют понятие *средней* степени полимеризации и *средней* молекулярной массы. Более того, значение средней молекулярной массы полимера существенно зависит от метода ее определения.

Отметим также, что при записи суммарной формулы полимера $(-A-)_n$ обычно пренебрегают тем фактом, что строение концевых звеньев макромолекулы отличается от строения средних звеньев цепи макромолекулы.

2. Характерной особенностью химии полимеров является то, что наименьшей частицей, участвующей в реакции, является не молекула (как в классической химии), а элементарное звено (в химических реакциях) или участок цепи (в физико-химических и физико-механических процессах). Поэтому «моле́м» в химии полимеров называют молекулярную массу элементарного звена полимера, выраженную в углеродных единицах.

3. Важнейшей особенностью макромолекул является их *гибкость*, вследствие которой отдельные участки цепи полимеров (*сегменты*) ведут себя как кинетически самостоятельные единицы.



линейный
полимер



разветвленный
полимер



сшитый
полимер

В зависимости от строения различают *регулярные* и *нерегулярные* полимеры — в их молекулах элементарные звенья характеризуются одинаковым (или, соответственно, разным) пространственным расположением атомов.

Наконец, если макромолекулы полимеров построены из элементарных звеньев разного состава, то такие соединения называют *сополимерами*:



12.2. Полимеризация и поликонденсация

По происхождению полимеры делят на *природные* (крахмал, целлюлоза, белки, натуральные каучуки) и *синтетические*. Синтетические полимеры получают, как правило, из доступного и дешевого сырья и на их основе получают *пластмассы* (пластические массы) — сложные композиции, в которые помимо полимеров входят различные наполнители и добавки.

Для получения полимеров используют два типа реакций — полимеризацию и поликонденсацию.

12.2.1. Полимеризация

Реакция полимеризации — это процесс, в результате которого молекулы *мономера* (низкомолекулярного вещества) соединяются друг с другом ковалентными связями, образуя новое вещество — *полимер*, молекулярная масса которого в целое число раз превышает массу мономера. Реакции полимеризации характер-

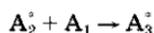
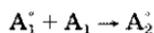
ны в основном для соединений с кратными (двойными или тройными) связями.

Полимеризация (как и всякая цепная реакция) состоит по крайней мере из трех стадий (трех элементарных реакций):

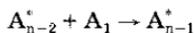
I. Образование активного центра (иницирование):



II. Рост цепи:



...



III. Обрыв цепи:



здесь A_1 — молекула мономера; A_1^* — активный центр; A_2^* , A_3^* , A_{n-1}^* , A_n^* — растущая цепь; A_n — молекула полимера.

В зависимости от характера активного центра (радикалы или ионы) различают *радикальную* и *ионную* полимеризацию. Методы инициирования и механизмы этих видов полимеризации различны, однако рассмотреть этот вопрос в рамках пособия не представляется возможным. Отметим только, что продукты полимеризации (их строение и свойства) могут существенно отличаться в зависимости от механизма полимеризации, хотя они (полимеры) могут быть получены из одного и того же мономера.

Важнейшими полимерами, синтез которых основан на реакции полимеризации, являются следующие: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиакрилаты, полиакрилонитрил и каучуки (натуральный и синтетический). Их строение и свойства были рассмотрены в главах 2.3 и 2.4.

12.2.2. Поликонденсация

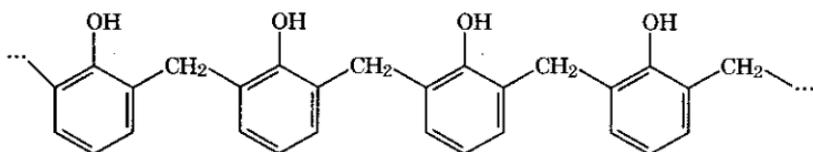
Поликонденсацией обычно называют реакции соединения нескольких молекул, сопровождающиеся выделением простейших веществ — воды, спирта, аммиака и т.д. Поликонденсация харак-

терна для соединений, содержащих в своем составе две (или более) функциональные группы. При взаимодействии этих групп образуется новая группа, связывающая остатки реагирующих молекул (молекул мономера). При поликонденсации элементарные звенья полимера отличаются по составу от исходного мономера.

Среди полимеров, для получения которых используют реакцию поликонденсации, следует отметить фенолформальдегидные смолы (продукты поликонденсации фенола с формальдегидом) и полимеры, являющиеся сырьем при производстве химических волокон.

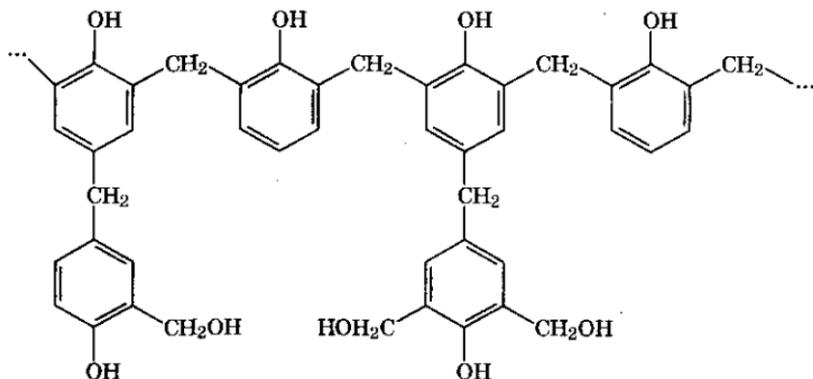
Реакция поликонденсации, приводящая к образованию фенолформальдегидных смол, была подробно рассмотрена в Главе 4. Здесь отметим, что в зависимости от условий реакции можно получить полимеры, различающиеся по строению и, соответственно, по свойствам.

При соотношении фенола и формальдегида 7:6 в присутствии кислого катализатора получается линейный полимер (т.н. *новолак*):

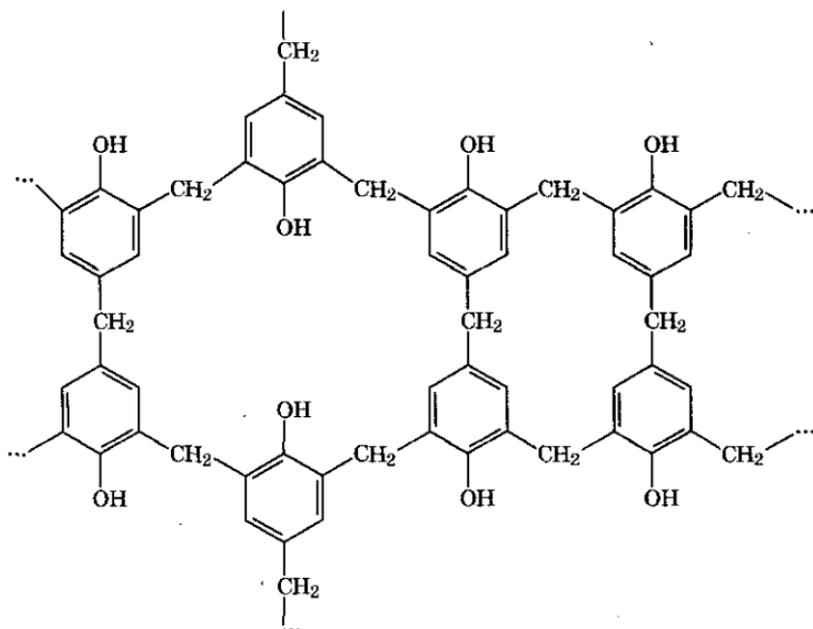


Это *термопластичный* (способный многократно изменять форму при нагревании) полимер.

При конденсации фенола с избытком формальдегида (или при нагревании) получают разветвленные полимеры (*резолы*):



или пространственные полимеры (*резиты*):



При хранении или при нагревании резолы переходят в резиты с соответствующим изменением свойств — повышением твердости и прочности.

Новолаки применяют для производства лаков и прессовочных порошков. Изделия, полученные на основе резита (в процессе производства резолы переходят в резиты) отличаются высокой прочностью и электропроводностью.

Важнейшей сферой применения полимеров является производство химических волокон. Рассмотрим классификацию волокон (она приведена ниже):



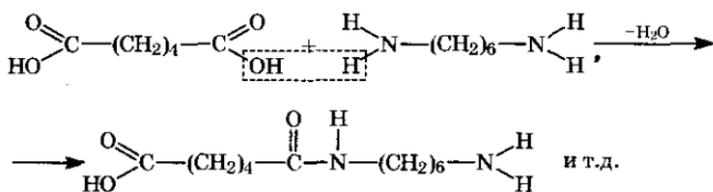
Натуральными называют волокна, образующиеся в растениях (волокна, состоящие в основном из целлюлозы, — хлопковые, льняные) и волокна животного происхождения (шерсть, шелковые нити — продукт, выделяемый тутовым шелкопрядом).

Химическими называют волокна, получаемые химическим путем. В зависимости от используемого в производстве химического волокна сырья выделяют группу *искусственных волокон* (получают переработкой природного сырья, в основном целлюлозы) и группу *синтетических волокон* (получают из специально синтезируемых материалов — полимеров).

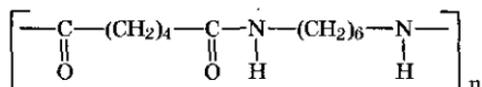
Большинство синтетических волокон производят на основе полимеров, полученных с использованием реакции поликонденсации, — вот почему мы рассматриваем химические волокна в данном разделе пособия.

Важнейшими синтетическими волокнами являются следующие.

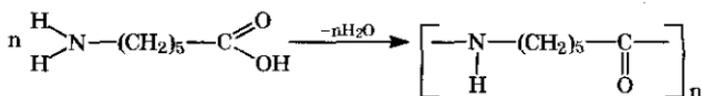
Нейлон (другие названия — анид, перлон) — продукт поликонденсации адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и гексаметилендиамина:



т.е. строение нейлона выражается формулой:



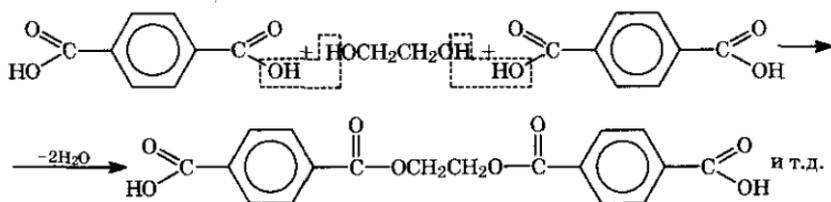
Капрон является продуктом поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты — бифункционального реагента, имеющего в молекуле NH_2 - и COOH -группы:



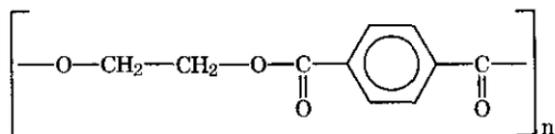
Нейлон и капрон относятся к группе полиамидных волокон — в их цепях содержатся многократно повторяющиеся амидные группы —CO—NH— . Для изделий из нейлона и капрона характерны высокая прочность и устойчивость к истиранию. Вместе с тем

изделия из этих волокон термически неустойчивы (поэтому их гладят с особой осторожностью).

Лавсан (терилен, дакрон) — это продукт поликонденсации этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты (полиэтилентерефталат):



Следовательно, строение лавсана описывается формулой:



Волокна, изготовленные из лавсана, обладают высокой термо-, влаго- и светостойкостью, они устойчивы к действию разбавленных кислот, щелочей и окислителей. Ткани из лавсана напоминают шерстяные, однако они прочнее шерстяных и не мнутся.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Периодическая система элементов
Д.И. Менделеева

№ группы	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																VIIA								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	H												H	He											
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne				Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar				K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7	Fr	Ra	Ac**	Ku	Ns	108	107	106	105	104	103	102	101	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	
★ ЛАНТАНОИДЫ																									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu												
★ АКТИНОИДЫ																									
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr												

Атомная масса

Атомный номер

U 92

Распределение электронов по квантовым оболочкам и ближайшим подоболочкам

Таблица 3. Распространенность элементов в земной коре
(по А.П.Виноградову)

	Мас. доля %		Мас. доля %		Мас. доля %		Мас. доля %
O	47,2	Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Tl	$3 \cdot 10^{-4}$	Rh	$1 \cdot 10^{-7}$
Si	27,6	Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	U	$3 \cdot 10^{-4}$	Ra	$1 \cdot 10^{-10}$
Al	8,80	Ce	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Yb	$3 \cdot 10^{-4}$	Pa	$1 \cdot 10^{-10}$
Fe	5,1	Sn	$4 \cdot 10^{-3}$	Ta	$2 \cdot 10^{-4}$	Po	$2 \cdot 10^{-14}$
Ca	3,6	Co	$3 \cdot 10^{-3}$	Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Rn	$7 \cdot 10^{-16}$
Na	2,64	Y	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Tb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Fr	—
K	2,60	Nd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Pm	—
Mg	2,10	La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Np	—
Ti	0,6	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	W	$1 \cdot 10^{-4}$	Pu	—
H	0,15	Ga	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	Am	—
C	0,1	Gd	$1 \cdot 10^{-3}$	Tm	$8 \cdot 10^{-5}$	Cm	—
Mn	0,09	Nb	$1 \cdot 10^{-3}$	Se	$6 \cdot 10^{-5}$	Bk	—
P	0,08	Th	$8 \cdot 10^{-4}$	Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	Cf	—
S	0,05	Pr	$7 \cdot 10^{-4}$	I	$3 \cdot 10^{-5}$	Es	—
Ba	0,05	Cs	$7 \cdot 10^{-4}$	Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	Fm	—
Cl	0,045	Sm	$7 \cdot 10^{-4}$	Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	Md	—
Sr	0,04	Be	$6 \cdot 10^{-4}$	In	$1 \cdot 10^{-5}$	No	—
Rb	0,03	Ac	$6 \cdot 10^{-4}$	Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	Zn	—
F	0,027	Sc	$6 \cdot 10^{-4}$	Os	$5 \cdot 10^{-6}$	At	—
Cr	0,02	As	$5 \cdot 10^{-4}$	Te	$1 \cdot 10^{-6}$	Tc	—
Zr	0,02	Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	He	—
V	0,015	Er	$4 \cdot 10^{-4}$	Ir	$1 \cdot 10^{-6}$	Ne	—
N	0,01	Sb	$4 \cdot 10^{-4}$	Au	$5 \cdot 10^{-7}$	Ar	—
Cu	0,01	Hf	$3,2 \cdot 10^{-4}$	Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	Kr	—
Ni	$8 \cdot 10^{-3}$	B	$3 \cdot 10^{-4}$	Ru	$5 \cdot 10^{-7}$	Xe	—
Ge	$7 \cdot 10^{-3}$	Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	Re	$1 \cdot 10^{-7}$		

Таблица 4. Электроотрицательность химических элементов (по шкале Л.Полинга)

Эле-мент	ЭО	Эле-мент	ЭО	Эле-мент	ЭО	Эле-мент	ЭО
Ac	1,1	Cs	0,7	Mn	1,5	Sc	1,3
Ag	1,4	Cu	1,9	Mo	1,8	Se	2,4
Al	1,5	F	4,0	N	3,0	Si	1,8
As	2,0	Fe	1,8	Na	0,9	Sn	1,8
At	2,2	Fr	0,7	Nb	1,6	Sr	1,0
Au	2,4	Ga	1,6	Ni	1,8	Ta	1,5
B	2,0	Ge	1,8	O	3,5	Tc	1,9
Ba	0,9	H	2,1	P	2,1	Te	2,1
Be	1,5	Hf	1,3	Pb	1,8	Ti	1,5
Bi	1,9	Hg	1,9	Po	2,0	Tl	1,8
Br	2,8	I	2,5	Pt	2,2	V	1,6
C	2,5	In	1,8	Ra	0,9	W	1,7
Ca	1,0	K	0,8	Rb	0,8	Y	1,2
Cd	1,7	La	1,1	Re	1,9	Zn	1,6
Cl	3,0	Li	1,0	S	2,5	Zr	1,4
Cr	1,6	Mg	1,2	Sb	1,9		

Таблица 5. Электроотрицательность химических элементов (по шкале Оллреда-Рохова)

Элемент	χ	Элемент	χ	Элемент	χ	Элемент	χ
Ac	1,00	Cs	0,86	Mn	1,60	Sc	1,20
Ag	1,42	Cu	1,75	Mo	1,30	Se	2,48
Al	1,47	F	4,10	N	3,07	Si	1,74
As	2,20	Fe	1,64	Na	1,01	Sn	1,72
At	1,90	Fr	0,86	Nb	1,23	Sr	0,99
Au	1,42	Ga	1,82	Ni	1,75	Ta	1,33
B	2,01	Ge	2,02	O	3,50	Tc	1,36
Ba	0,97	H	2,10	P	2,10	Te	2,01
Be	1,47	Hf	1,23	Pb	1,55	Ti	1,32
Bi	1,67	Hg	1,44	Po	1,76	Tl	1,44
Br	2,74	I	2,21	Pt	1,44	V	1,45
C	2,50	In	1,49	Ra	0,97	W	1,40
Ca	1,04	K	0,91	Rb	0,89	Y	1,11
Cd	1,46	La	1,08	Re	1,46	Zn	1,66
Cl	2,83	Li	0,97	S	2,60	Zr	1,22
Cr	1,56	Mg	1,23	Sb	1,82		

Таблица 6. Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	—	Н	Н	Н	М	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	—	Р	Р	Н	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р

Р — растворимые (более 10 г в 1000 г воды);

М — малорастворимые (от 10 г до 1 г в 1000 г воды);

Н — нерастворимые (меньше 1 г в 1000 г воды);

прочерк — разлагаются водой или не существуют.

Таблица 7. Ряд стандартных электродных потенциалов

$E^0, \text{В}$	Электрод	
	Восстановленная форма	Окисленная форма
-3,04	Li	Li^+
-2,92	K	K^+
-2,87	Ca	Ca^{2+}
-2,71	Na	Na^+
-2,37	Mg	Mg^{2+}
-1,66	Al	Al^{3+}
-1,18	Mn	Mn^{2+}
-0,76	Zn	Zn^{2+}
-0,74	Cr	Cr^{3+}
-0,44	Fe	Fe^{2+}
-0,25	Ni	Ni^{2+}
-0,14	Sn	Sn^{2+}
-0,13	Pb	Pb^{2+}
0,00	H_2	2H^+
0,34	Cu	Cu^{2+}
0,79	2Hg	Hg_2^{2+}
0,80	Ag	Ag^+
1,20	Pt	Pt^{2+}
1,50	Au	Au^{3+}

Усиление восстановительных свойств

Усиление окислительных свойств

Таблица 8. Растворимость (г) некоторых солей в 100 г воды (из расчета на безводную соль)

Вещество	Растворимость при температуре (С°)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$K_2Cr_2O_7$	4,7	7,8	12,3				45,6		73,0		103
$NaHCO_3$	6,9	8,2	9,5	11,1	12,7		16,4		19,7		23,6
Na_2CO_3	6,9	12,0	21,6	39,7	48,9		46,2		44,5		44,5
NH_4Cl	29,7	33,5	37,4		46,0		55,3		65,6		77,3
$NaCl$	35,6		35,9	36,1	36,3		37,1		38,1		39,2
KNO_3	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,9	110	138	169	202	246
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	2,96		6,01		13,6		25,5		43,0		154
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	14,3	17,4	20,7		28,5	33,3	40,0	47,1	55,0	64,2	75,4

Таблица 9. Плотность водных растворов некоторых веществ при 20 °С (г/см³)

Вещество	Масс. %									
	2	6	10	16	20	24	30	40	50	1 н.
NaCl	1,01	1,04	1,07	1,12	1,15	1,19				1,04
KCl	1,01	1,04	1,06	1,10	1,13	1,16				1,04
Na ₂ SO ₄	1,02	1,05	1,09	1,15						1,06
K ₂ SO ₄	1,02	1,05	1,08							1,07
MgSO ₄	1,02	1,06	1,10	1,17	1,22	1,27				
NaNO ₃		1,03	1,07		1,14		1,23			1,05
BaCl ₂		1,04	1,09		1,20	1,27				1,09
NH ₄ NO ₃	1,01		1,04		1,08		1,13	1,18	1,23	
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,01		1,06		1,12		1,17	1,23		
NH ₄ Cl	1,00		1,03		1,06	1,07				
FeSO ₄	1,02		1,10	1,17	1,20					
Al ₂ (SO ₄) ₃	1,02		1,10		1,23	1,31				

Таблица 10. Реакции оксидов с соединениями различных классов

Реагент	Оксид		
	Основной	Кислотный	Амфотерный
Вода	Реагируют оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, образуя щелочь	Многие реагируют, образуя кислоту	—
Щелочь	—	Соль и вода	Соль и вода
Кислота	Соль и вода	—	Соль и вода
Основной оксид	—	Соль	Соль
Кислотный оксид	Соль	—	Соль
Амфотерный оксид	Соль	Соль	Соль
Соль	Иногда реагируют, образуя соль и оксид	Иногда реагируют, образуя соль и оксид	Иногда реагируют, образуя соль и оксид

Таблица 11. Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	Микрон или микрометр (мкм)	$1 \cdot 10^{-6}$ м
	Ангстрем Å	$1 \cdot 10^{-10}$ м
Давление	Атмосфера физическая (атм)	$1,01325 \cdot 10^5$ Па
	Миллиметр ртутного столба (мм рт.ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	Электронвольт (эВ)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
	Калория (кал)	4,1868 Дж
	Килокалория (ккал)	4186,8 Дж
Дипольный момент	Дебай (Д)	$3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м

Таблица 12. Определение ионов

Определяемый ион	Реактив	Результат реакции
H^+	Индикаторы	Изменение окраски
OH^-	Индикаторы	Изменение окраски
Ag^+	Cl^-	Белый осадок
Cu^{2+}	OH^-	Синий осадок
	S^{2-}	Черный осадок
		Окрашивание пламени в сине-зеленый цвет
Fe^{2+}	OH^-	Зеленоватый осадок, который с течением времени буреет
Fe^{3+}	OH^-	Осадок бурого цвета
Zn^{2+}	OH^-	Белый осадок, при избытке OH^- растворяется
	S^{2-}	Белый осадок
Al^{3+}	OH^-	Белый желеобразный осадок, который при избытке OH^- растворяется
NH_4^+	OH^-	Запах аммиака
Ba^{2+}	SO_4^{2-}	Белый осадок
		Окрашивание пламени в желто-зеленый цвет
Ca^{2+}	CO_3^{2-}	Белый осадок
		Окрашивание пламени в кирпично-красный цвет
Na^+		Цвет пламени желтый
K^+		Цвет пламени фиолетовый (через кобальтовое стекло)
Cl^-	Ag^+	Белый осадок

Определяемый ион	Реактив	Результат реакции
Br^-	Ag^+	Желтоватый осадок
	H_2SO_4 конц.	Выделение SO_2 и Br_2 (бурый цвет)
I^-	Ag^+	Желтый осадок
	H_2SO_4	Выделение H_2S и I_2 (фиолетовый цвет)
SO_3^{2-}	H^+	Выделение SO_2 — газа с резким запахом, обесцвечивающего раствор фуксина и фиолетовых чернил
CO_3^{2-}	H^+	Выделение газа без запаха, вызывающего помутнение известковой воды
CH_3COO^-	H_2SO_4	Появление запаха уксусной кислоты
NO_3^-	H_2SO_4 (конц.) и Cu	Выделение бурого газа
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Белый осадок
PO_4^{3-}	Ag^+	Желтый осадок

Таблица 13. Названия кислот и образуемых ими солей

Кислота	Название кислоты	Название соли
HAlO_2	Метаалюминиевая	Метаалюминат
HAsO_3	Метамышьяковая	Метаарсенат
H_3AsO_4	Ортомышьяковая	Ортоарсенат
HAsO_2	Метамышьяковистая	Метаарсенит
H_3AsO_3	Ортомышьяковистая	Ортоарсенит
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Четырехборная	Тетраборат
HBr	Бромоводород	Бромид
HBrO	Бромноватистая	Гипобромид
HBrO_3	Бромноватая	Бромат
HCOOH	Муравьиная	Формиат
HCN	Циановодород	Цианид
H_2CO_3	Угльная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
$\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$	Уксусная	Ацетат
HCl	Хлороводород	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
HCrO_2	Метахромистая	Метахромит
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двухромовая	Дихромат
HI	Иодоводород	Иодид
HIO	Иодноватистая	Гипоидид
HIO_3	Иодноватая	Иодат
HIO_4	Иодная	Периодат

Кислота	Название кислоты	Название соли
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
H_2MoO_4	Молибденовая	Молибдат
HN_3	Азидоводород (азотистово- дородная кислота)	Азид
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Двухфосфорная (пирофосфорная)	Дифосфат (пирофосфат)
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_3PO_2	Фосфорноватистая	Гипофосфит
H_2S	Сероводород	Сульфид
HSCN	Родановодород	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Двусерная (пиросерная)	Дисульфат (пиросульфат)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Пероксодвусерная (надсерная)	Пероксодисульфат (персульфат)
H_2Se	Селеноводород	Селенид
H_2SeO_3	Селенистая	Селенит
H_2SeO_4	Селеновая	Селенат
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикат
HVO_3	Ванадиевая	Ванадат
H_2WO_4	Вольфрамовая	Вольфрамат

Таблица 14. Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица	
	название	обозначение
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	А
Температура	Кельвин	К
Количество вещества	Моль	моль
<i>Производные единицы</i>		
Объем	кубический метр	м ³
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	Ньютон	Н
Давление	Паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты	Джоуль	Дж
Мощность	Ватт	Вт
Количество электричества	Кулон	Кл
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	Вольт	В

Таблица 15. Условные обозначения, названия и единицы физических величин

Условное обозначение	Название физической величины	Размерность
pH	Водородный показатель	—
t	Время	с
η	Выход продукта (массовая доля выхода)	—
l	Длина	м
q	Заряд (электрический)	Кл
ΔH	Изменение энтальпии	Дж
K_w	Ионное произведение воды	—
$\nu(n)$	Количество вещества	Моль
k	Константа скорости реакции	—
m	Масса	кг, г
w	Массовая доля	—
c	Молярная концентрация	моль/л
M	Молярная масса	г/моль
V_M	Молярный объем газа	л/моль
V	Объем	л, м ³
A_r	Относительная атомная масса	—
M_r	Относительная молекулярная масса	—
D_{H_2}	Относительная плотность по водороду	—
D_B	Относительная плотность по воздуху	—
χ	Относительная электроотрицательность	—
ρ	Плотность	г/мл, г/см ³ , кг/л, кг/м ³
N_A	Постоянная Авогадро	моль ⁻¹
ν	Скорость реакции	моль/(л · с)
A_e	Сродство к электрону	эВ
E^0	Стандартный электродный потенциал	В
T	Температура	К

Условное обозначение	Название физической величины	Размерность
t	Температура по шкале Цельсия	°С
γ	Температурный коэффициент скорости реакции	—
N	Число структурных единиц	—
μ	Электрический момент диполя	Кл · м
E	Электродный потенциал	В
X	Электроотрицательность	эВ
I	Энергия ионизации	эВ
p	Давление	Па
α	Степень диссоциации	—

Таблица 16. Используемые тривиальные (исторически сложившиеся) названия некоторых неорганических веществ

Алюмокалиевые квасцы	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Аммонийная селитра	NH_4NO_3
Английская соль	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Барит	$BaSO_4$
Белая сажа	SiO_2
Бертолетова соль	$KClO_3$
Викарбонат	$NaHCO_3$
Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Веселящий газ	N_2O
Гашеная известь	$Ca(OH)_2$
Гипосульфит	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
Глауберова соль	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Глет свинцовый	PbO
Глинозем	Al_2O_3
Горькая соль	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Двойной суперфосфат	$Ca(H_2PO_4)_2$
Едкий натр	$NaOH$
Едкое кали	KOH
Жавелевая вода	$KClO$
Железный купорос	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Железный сурик	Fe_2O_3
Желтая кровяная соль	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$
Жженая магнезия	MgO
Индийская селитра	KNO_3
Инертные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Калиевый щелок	KOH
Калийная селитра	KNO_3
Каломель	Hg_2Cl_2
Кальцинированная сода	Na_2CO_3
Каменная соль	$NaCl$
Каустик (каустическая сода)	$NaOH$

Киноварь	HgS
Красная кровяная соль	$K_3[Fe(CN)_6]$
Кремнезем	SiO ₂
Криолит	$3NaF \cdot AlF_3$
Медный купорос	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Мел	CaCO ₃
Мумия	Fe ₂ O ₃
Натронная селитра	NaNO ₃
Нашатырь	NH ₄ Cl
Негашеная известь	CaO
Никелевый купорос	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Нитрит	NaNO ₂
Питьевая сода	NaHCO ₃
Плавиковая кислота	HF
Поваренная соль	NaCl
Поташ	K ₂ CO ₃
Преципитат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Пушонка	Ca(OH) ₂
Свинцовые белила	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$
Свинцовый сахар	$Pb(CH_3COO)_2$
Свинцовый сурик	Pb ₃ O ₄
Свинцовый уксус	$Pb(OH)(CH_3COO)$
Сернистый газ	SO ₂
Силикагель	SiO ₂ · xH ₂ O
Сулема	HgCl ₂
Угарный газ	CO
Углекислый газ	CO ₂
Хлорная известь	CaOCl ₂
Хромокалиевые квасцы	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Хромпик	K ₂ Cr ₂ O ₇
Цинковый купорос	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Чилийская селитра	NaNO ₃

Таблица 17. Некоторые важнейшие физические постоянные

Заряд электрона	$(1,6021892 \pm 0,0000046) \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	$(1,109534 \pm 0,000047) \cdot 10^{-37}$ кг
Атомная единица массы (а.е.м.)	$(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг
Абсолютный нуль температуры	$-273,15$ °С
Постоянная Авогадро	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$(9,648456 \pm 0,000027) \cdot 10^4$ Кл · моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$(8,31441 \pm 0,00026)$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях (температуре 0 °С и давлении 101325 Па)	$(22,41383 \pm 0,0070) \cdot 10^{-3}$ м ³ · моль ⁻¹

Таблица 18. Групповые названия химических элементов

Актиноиды	Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr
Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Галогены	F, Cl, Br, I, At
Лантаноиды	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Халькогены	O, S, Se, Te, Po
Семейство железа	Fe, Co, Ni
Семейство платины	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt
Щелочные металлы	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
Щелочноземельные металлы	Ca, Sr, Ba, Ra

Таблица 19. Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение приставки	Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение приставки
10^{12}	тера	т	10^{-1}	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

Таблица 20. Греческий алфавит

Написание букв	Название букв	Написание букв	Название букв
A α	альфа	N ν	ни (ню)
B β	бета	Ξ ξ	кси
Γ γ	гамма	Ο ο	омикрон
Δ δ	дельта	Π π	пи
E ε	эпсилон	Ρ ρ	ро
Z ζ	дзета	Σ σ	сигма
Η η	эта	Τ τ	тау
Θ θ	тета	Υ υ	ипсилон
I ι	иота	Φ φ	фи
K κ	каппа	Χ χ	хи
Λ λ	лямбда	Ψ ψ	пси
M μ	ми (мю)	Ω ω	омега

Таблица 21. Названия, порядковые номера и атомный вес химических элементов

Русское название	Латинское название	Порядковый номер	Химический знак	Атомный вес
Азот	Nitrogenium	7	N	14.00674(7)
Актиний	Actinium	89	Ac	227.0278
Алюминий	Aluminium	13	Al	26.981539(5)
Америций	Americium	95	Am	243.0614
Аргон	Argon	18	Ar	39.948(1)
Астат	Astatium	85	At	209.9871
Барий	Barium	56	Ba	137.327(7)
Бериллий	Beryllium	4	Be	9.012182(3)
Берклий	Berkelium	97	Bk	247.0703
Бор	Borum	5	B	10.811(5)
Бром	Bromum	35	Br	79.904
Ванадий	Vanadium	23	V	50.9415(1)
Висмут	Bismuthum	83	Bi	208.98037(3)
Водород	Hydrogenium	1	H	1.00794(7)
Вольфрам	Wolfram	74	W	183.85(3)
Гадолиний	Gadolinium	64	Gd	157.25(3)
Галлий	Gallium	31	Ga	69.723(1)
Гафний	Hafnium	72	Hf	178.49(2)
Гелий	Helium	2	He	4.002602(2)
Германий	Germanium	32	Ge	72.61(2)
Гольмий	Holmium	67	Ho	164.93032(3)
Диспрозий	Dysprosium	66	Dy	162.50(3)
Европий	Europium	63	Eu	151.965(9)

Русское название	Латинское название	Порядковый номер	Химический знак	Атомный вес
Железо	Ferrum	26	Fe	55.847(3)
Золото	Aurum	79	Au	196.96654(3)
Индий	Indium	49	In	114.82(1)
Иод	Iodium	53	I	126.90447(3)
Иридий	Iridium	77	Ir	192.22(3)
Иттербий	Ytterbium	70	Yb	173.04(3)
Иттрий	Yttrium	39	Y	88.90585(2)
Кадмий	Cadmium	48	Cd	112.411(8)
Калий	Kalium	19	K	39.0983(1)
Калифорний	Californium	98	Cf	251.0796
Кальций	Calcium	20	Ca	40.078(4)
Кислород	Oxygenium	8	O	15.9994(3)
Кобальт	Cobaltum	27	Co	58.93320(1)
Кремний	Silicium	14	Si	28.0855(3)
Криптон	Krypton	36	Kr	83.80(1)
Ксенон	Xenon	54	Xe	131.29(2)
Курчатовий	Kurtchatovium	104	Ku	261.11
Кюрий	Curium	96	Cm	247.0703
Лантан	Lanthanum	57	La	138.9055(2)
Литий	Lithium	3	Li	6.941(2)
(Лоуренсий)	Lawrencium	103	(Lr)	262.11
Лютеций	Lutetium	71	Lu	174.967(1)
Магний	Magnesium	12	Mg	24.3050(6)
Марганец	Manganum	25	Mn	54.93805(1)

Русское название	Латинское название	Порядковый номер	Химический знак	Атомный вес
Медь	Cuprum	29	Cu	63.546(3)
Менделевий	Mendelevium	101	Md	258.10
Молибден	Molybdenum	42	Mo	95.94(1)
Мышьяк	Arsenicum	33	As	74.92159(2)
Натрий	Natrium	11	Na	22.989768(6)
Неодим	Neodymium	60	Nd	144.24(3)
Неон	Neon	10	Ne	20.1797(6)
Нептуний	Neptunium	93	Np	237.0482
Никель	Niccolum	28	Ni	58.69(1)
Нильсборий	Nielsbohrium	105	(Ns)	262.114
Ниобий	Niobium	41	Nb	92.90638(2)
Нобелий	Nobelium	102	(No)	259.1009
Олово	Stannum	50	Sn	118.710(7)
Осмий	Osmium	76	Os	190.2(1)
Палладий	Palladium	46	Pd	106.42(1)
Платина	Platinum	78	Pt	195.08(3)
Плутоний	Plutonium	94	Pu	244.0642
Полоний	Polonium	84	Po	208.9824
Празеодим	Praseodymium	59	Pr	140.90765(3)
Прометий	Promethium	61	Pm	144.9127
Протактиний	Protactinium	91	Pa	231.0359
Радий	Radium	88	Ra	226.0254
Радон	Radon	86	Rn	222.0176
Рений	Rhenium	75	Re	186.207(1)

Русское название	Латинское название	Порядковый номер	Химический знак	Атомный вес
Родий	Rhodium	45	Rh	102.90550(3)
Ртуть	Hydrargyrum	80	Hg	200.59(3)
Рубидий	Rubidium	37	Rb	85.4678(3)
Рутений	Ruthenium	44	Ru	101.07(2)
Самарий	Samarium	62	Sm	150.36(3)
Свинец	Plumbum	82	Pb	207.2(1)
Селен	Selenium	34	Se	78.96(3)
Сера	Sulfur	16	S	32.066(6)
Серебро	Argentum	47	Ag	107.8682(2)
Скандий	Scandium	21	Sc	44.955910(9)
Стронций	Strontium	38	Sr	87.62(1)
Сурьма	Stibium	51	Sb	121.75(3)
Таллий	Tallium	81	Tl	204.3833(2)
Тантал	Tantalum	73	Ta	180.9479(1)
Теллур	Tellurium	52	Te	127.60(3)
Тербий	Terbium	65	Tb	158.92534(3)
Технеций	Technetium	43	Tc	97.9072
Титан	Titanium	22	Ti	47.88(3)
Торий	Thorium	90	Th	232.0381
Тулий	Thulium	69	Tm	168.93421(3)
Углерод	Carboneum	6	C	12.011(1)
Уран	Uranium	92	U	238.0289(1)
Фермий	Fermium	100	Fm	257.0951
Фосфор	Phosphorus	15	P	30.973762(4)

Русское название	Латинское название	Порядковый номер	Химический знак	Атомный вес
Франций	Francium	87	Fr	223.0197
Фтор	Fluorum	9	F	18.9984032(9)
Хлор	Chlorum	17	Cl	35.4527(9)
Хром	Chromium	24	Cr	51.9961(6)
Цезий	Caesium	55	Cs	132.90543(5)
Церий	Cerium	58	Ce	140.115(4)
Цинк	Zincum	30	Zn	65.39(2)
Цирконий	Zirconium	40	Zr	91.224(2)
Эйнштейний	Einsteinium	99	Es	252.083
Эрбий	Erbium	68	Er	167.26(3)

Новые элементы, открытые недавно, имеют атомные массы:

№106 — 263,118

№107 — 262,12

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1987 г. (в скобках указана точность последней значащей цифры).

Названия и символы элементов, приведенные в круглых скобках, не являются общепринятыми.

Таблица 22. Открытие элементов

Азот (от греческого *nitron genes* — образующий селитру) ^{7}N — открыт Д. Резерфордом (Эдинбург, Шотландия) в 1772 г.

Активный (от греческого *aktinos* — луч) ^{89}Ac — открыт А. Дебьерном (Париж, Франция) в 1899 г.

Алюминий (от латинского *alumen* — квасцы) ^{13}Al — открыт Х.К. Эрстедом (Копенгаген, Дания) в 1825 г.

Америций (от английского *America*) ^{95}Am — открыт Г.Т. Сиборгом, Р.А. Джеймсом, Л.О. Морганом и А. Гиорсо (Чикаго, США) в 1944 г.

Аргон (от греческого *argos* — неактивный) ^{18}Ar — открыт лордом Д. Рэлеем и У. Рамзаем (Бристоль, Англия) в 1894 г.

Астат (от греческого *astatos* — неустойчивый) ^{85}At — получен Д.Р. Корсоном, К.Р. Маккензи и Э. Сегре (Калифорнийский университет, США) в 1940 г.

Барий (от греческого *barus* — тяжелый) ^{56}Ba — открыт К. Шееле, И. Ганом (Стокгольм, Швеция) в 1774 г.; выделен Г. Дэви (Лондон, Англия) в 1808 г.

Бериллий (от греческого *beryllos* — минерал берилл) ^{4}Be — открыт Н.-Л. Вокленом (Париж, Франция) в 1797 г.; выделен Ф. Велером (Берлин, Германия) и независимо А.А.Б. Бюсси (Париж, Франция) в 1828 г.

Берклий (от английского *Berkeley* — город в США) ^{97}Bk — получен С.Дж. Томпсоном, А. Гиорсо и Г.Т. Сиборгом (Беркли, Калифорния, США) в 1949 г.

Бор (от арабского *buḡaq* — название буры) ^{5}B — открыт Ж.Л. Гей-Люссаком и Л.Ж. Тенаром (Париж, Франция) и Г. Дэви (Лондон, Англия) в 1808 г.

Бром (от греческого *bromos* — зловоние) ^{35}Br — открыт А.Ж. Баларом (Монпелье, Франция) и С. Левигом (Гейдельберг, Германия) в 1826 г.

Ванадий (назван в честь *Vanadis* — скандинавской богини красоты Ванадис) ^{23}V — открыт А.М. дель Рио (Мехико, Мексика) в 1801 г.; повторно открыт Н.Г. Селфстремом (Фалун, Швеция) в 1831 г.

Висмут (от немецкого *bisemutum*, *Wiss mat* — белая масса) ^{83}Bi — упоминается в XV веке, первооткрыватель неизвестен.

Водород (от греческого *hydro genes* — порождающий воду) ^1H — индивидуальность как элемента доказана Г.Кавендишем (Лондон, Англия) в 1766 г.

Вольфрам (от шведского *tung sten* — тяжелый камень, от немецкого *Wolf Rahm* — волчья слюна, пена) ^{74}W — открыт К.Шееле (Упсала, Швеция) в 1781 г.; выделен Ф.д'Элуяром и Х.Х.д'Элуяром (Вергара, Испания) в 1783 г.

Гадолиний (назван в честь финского химика Ю.Гадолина) ^{64}Gd — открыт Ж.Ш.Галиссар де Мариньяком (Женева, Швейцария) в 1880 г.; выделен П.-Э.Лекок де Буабодраном (Париж, Франция) в 1886 г.

Галлий (от латинского *Gallia* — Франция) ^{31}Ga — открыт П.-Э.Лекок де Буабодраном (Париж, Франция) в 1875 г.

Гафний (от латинского *Hafnia* — Копенгаген) ^{72}Hf — открыт Д.Костером и Д.Хевеши (Копенгаген, Дания) в 1923 г.

Гелий (от греческого *helios* — солнце) ^2He — открыт Н.Локьером (Лондон, Англия) и Ж.Жансеном (Париж, Франция) в 1868 г.

Германий (от латинского *Germania* — Германия) ^{32}Ge — открыт К.А.Винклером (Фрайберг, Германия) в 1866 г.

Гольмий (от латинского *Holmia* — Стокгольм) ^{67}Ho — открыт П.Клеве (Упсала, Швеция) и независимо М.Делафонтейном и Ж.-Л.Соре (Женева, Швейцария) в 1878 г.

Диспрозий (от греческого *dysprositos* — получаемый с трудом) ^{66}Dy — открыт П.-Э. Лекок де Буабодраном (Париж, Франция) в 1886 г.

Европий (назван в честь Европы) ^{63}Eu — открыт Е.-А.Демарсе (Париж, Франция) в 1901 г.

Железо (англосаксонское — *iron*, латинское — *ferrum*; от греко-латинского *fars* — быть твердым) ^{26}Fe — известен древним цивилизациям.

Золото (англосаксонское — *gold*, от латинского *auriga* — утренняя заря) ^{79}Au — известно древним цивилизациям.

Индий (назван по линии индиго в его спектре) ^{49}In — открыт Ф.Райхом и Г.Рихтером (Фрайберг, Германия) в 1863 г.

Иод (от греческого *iodes* — фиолетовый) ^{53}I — открыт Б.Куртуа (Париж, Франция) в 1811 г.

Иридий (от латинского *iris* — радуга) ^{77}Ir — открыт С.Теннантом (Лондон, Англия) в 1803 г.

Иттербий (назван по минералу иттербиту, найденному около селения Иттербю, Швеция) ^{70}Yb — открыт Ж.Мариньяком (Женева, Швейцария) в 1878 г.

Иттрий (назван по минералу иттербиту, найденному около селения Иттербю, Швеция) ^{89}Y — открыт Ю.Гадолином (Або, Финляндия) в 1794 г.

Кадмий (от латинского *cadmia* — цинковая руда) ^{48}Cd — открыт Ф.Штроемeyerом (Геттинген, Германия) в 1817 г.

Калий (английский — *potash*, латинский — *kalium*, от арабского *gili* — поташ) ^{39}K — открыт Г.Дэви (Лондон, Англия) в 1807 г.

Калифорний (от английского *California*) ^{98}Cf — получен С.Дж.Томпсоном, К.Стритом, А.Гиорсо и Г.Т.Сиборгом (Беркли, Калифорния, США) в 1950 г.

Кальций (от латинского *calx* — известь) ^{20}Ca — выделен Г.Дэви (Лондон, Англия) в 1808 г.

Кислород (от греческого *oxy genes* — образующий кислоты) ^{8}O — открыт Дж.Пристли (Лидс, Англия) и независимо К.Шееле (Упсала, Швеция) в 1774 г.

Кобальт (от немецкого *Kobold* — гном) ^{27}Co — открыт Г.Брандтом (Стокгольм, Швеция) в 1735 г.

Кремний (от латинского *silicis* — кремь; русское название от греческого *krempnos* — утес) ^{14}Si — открыт Й.Берцелиусом (Стокгольм, Швеция) в 1824 г.

Криптон (от греческого *kryptos* — скрытый) ^{36}Kr — открыт У.Рамзаем и М.У.Треверсом (Лондон, Англия) в 1898 г.

Ксенон (от греческого *xenos* — незнакомый) ^{54}Xe — открыт У.Рамзаем и М.У.Треверсом (Лондон, Англия) в 1898 г.

Курчатовий (назван в честь советского физика И.Курчатова) ^{104}Ku — наблюдался изотоп 260 Г.Н.Флеровым и сотрудниками (Дубна, СССР) в 1964 г.; первенство в открытии оспаривали А.Гиорсо и сотрудники (Беркли, США) в 1969 г., наблюдая изотоп 257,

который был назван rutherfordium (в честь английского физика Э. Резерфорда). Международной системой ИЮПАК предложено название un-nil-quadium (от греческого и латинского обозначений 1-0-4).

Кюрий (назван в честь французских физиков Пьера и Мари Кюри) ^{96}Cm — получен Г.Т.Сиборгом, Р.Джеймсом и А.Гиорсо (Беркли, Калифорния, США) в 1944 г.

Лантан (от греческого lanthano — скрываться) ^{57}La — открыт К.Мосандером (Стокгольм, Швеция) в 1839 г.

Литий (от греческого lithos — камень) ^3Li — открыт А.Арфведсоном (Стокгольм, Швеция) в 1817 г.

Лоуренсий (назван в честь американского физика Эрнеста О.Лоуренса) ^{103}Lr — получен А.Гиорсо, Т.Сиккелэндом, А.Е.Ларшем и Р.М.Латимером (Беркли, Калифорния, США) в 1961 г.

Лютеций (от латинского Lutetia — Париж) ^{71}Lu — открыт Ж.Урбэном (Париж, Франция) и независимо Ч.Джеймсом в Университете Нью-Гемпшира (США) в 1907 г.

Магний (от греческого Магнисия — полуостров в Греции) ^{12}Mg — индивидуальность как элемента доказана Дж.Блэком (Эдинбург, Шотландия) в 1755 г.; впервые выделен Г.Дэви (Лондон, Англия) в 1808 г.

Марганец (от латинского magnes — магнит) ^{25}Mn — выделен К.Шееле и Ю.Ганом (Стокгольм, Швеция) в 1774 г.

Медь (от латинского Cyprium — Кипр) ^{29}Cu — известна древним цивилизациям.

Менделевий (назван в честь русского ученого Д.Менделеева) ^{101}Md — получен А.Гиорсо, В.Дж.Харвеем, Дж.Р.Чоппином, С.Дж.Томпсоном и Г.Т.Сиборгом (Беркли, Калифорния, США) в 1955 г.

Молибден (от греческого molybdos — свинец) ^{42}Mo — открыт К.Шееле (Упсала, Швеция) в 1778 г.; выделен П.Гьельмом (Упсала, Швеция) в 1781 г.

Мышьяк (от греческого arsenikon — желтый пигмент) ^{33}As — вероятно, впервые выделен великим алхимиком Альбертом Великим (1193–1280 гг.).

Натрий (английское — soda, латинское — natrium, от древне-еврейского *netzer* — бурлящее вещество) ^{11}Na — выделен Г.Дэви в Королевском Институте (Лондон, Англия) в 1807 г.

Неодим (от греческого *neos didymos* — новый близнец) ^{60}Nd — выделен К.Ауэром фон Вельсбахом (Вена, Австрия) в 1885 г.

Неон (от греческого *neos* — новый) ^{10}Ne — открыт У.Рамзаем и М.У.Треверсом (Лондон, Англия) в 1898 г.

Нептуний (назван в честь планеты Нептун) ^{93}Np — получен Э.М.Макмилланом и Ф.Абельсоном (Беркли, Калифорния, США) в 1940 г.

Никель (от немецкого *kupfernickel* — дьявольская (негодная) медь или медь Св.Николаса) ^{28}Ni — открыт А.Кронштедтом (Стокгольм, Швеция) в 1751 г.

Нильсборий (назван в честь датского физика Нильса Бора) — название не общепринятое — ^{105}Ns — получен Г.Н.Флеровым с сотрудниками (Дубна, СССР) в 1967 г.; открытие оспаривалось группой исследователей во главе с А.Гиорсо (Беркли, США) в 1970 г. — элементу дали название *hahnium* (в честь немецкого радиохимика Отто Гана). Международной системой ИЮПАК предложено название *un-nil-pentium* (от греческого и латинского 1-0-5).

Ниобий (от греческого *Niobe* — Ниобея, дочь Тантала — лидийского царя в греческой мифологии) ^{41}Nb — открыт Ч.Хатчетом (Лондон, Англия) в 1801 г.

Нобелий (назван в честь шведского изобретателя и учредителя Нобелевских премий — Альфреда Нобеля) ^{102}No — идентифицирован А.Гиорсо, Т.Сиккелэндом, Дж.Уолтоном и Г.Т.Сиборгом (Беркли, Калифорния, США) в 1958 г.; синтезированы группой ученых во главе с Г.Н.Флеровым (Дубна, США) в 1963–66 гг.

Олово (англосаксонское — tin, латинское — stannum) ^{50}Sn — известно древним цивилизациям.

Осмий (от греческого *osme* — запах) ^{76}Os — открыт С.Теннантом (Лондон, Англия) в 1803 г.

Палладий (назван в честь астероида Паллас) ^{46}Pd — открыт У.Воластоном (Лондон, Англия) в 1803 г.

Платина (от испанского *platina* — серебро) ^{78}Pt — известна в Южной Америке в доколумбовы времена; привезена в Европу около 1750 г.

Плутоний (назван в честь планеты Плутон) ^{94}Pu — открыт Г.Т.Сиборгом, А.Валем и Дж.У.Кеннеди (Беркли, Калифорния, США) в 1940 г.

Полоний (назван в честь Польши) ^{84}Po — открыт Мари Кюри (Париж, Франция) в 1898 г.

Празеодим (от греческого *prasios didymos* — зеленый близнец) ^{59}Pr — выделен К.Ауэром фон Вельсбахом (Вена, Австрия) в 1885 г.

Прометий (от греческого Прометей — герой, похитивший огонь у богов) ^{61}Pm — получен Дж.Мариинским, Л.Гленденином и Ч.Кориэллом (Ок-Ридж, Теннесси, США) в 1945 г.

Протактиний (от греческого *protos* — первый) ^{91}Pa — открыт Отто Ганом и Лизой Мейтнер (Берлин, Германия), К.Фаянсом (Карлсруэ, Германия), Ф.Содди, Дж.Крэнстоном и Э.Флеком (Глазго, Шотландия) в 1917 г.

Радий (от латинского *radius* — луч) ^{88}Ra — открыт Пьером и Мари Кюри, Ж.Бемоном (Париж, Франция) в 1898 г.

Радон (назван по аналогии с радием) ^{86}Rn — открыт Ф.Дорном (Галле, Германия) в 1900 г.

Рений (от латинского *Rhenus* — Рейн) ^{75}Re — открыт В.Ноддаком, Идой Таке и О.Бергом (Берлин, Германия) в 1925 г.

Родий (от греческого *rhodon* — розовый) ^{45}Rh — открыт У.Х.Волластоном (Лондон, Англия) в 1803 г.

Ртуть (названа в честь планеты Меркурий, латинский *hydrargyrum* — жидкое серебро) ^{80}Hg — известна древним цивилизациям.

Рубидий (от латинского *rubidius* — глубокого красного цвета) ^{37}Rb — открыт Р.В.Бунзеном и Г.Кирхгофом (Гейдельберг, Германия) в 1861 г.

Рутений (от латинского *Ruthenia* — Россия) ^{44}Ru — открыт Е.Снядецким (Университет Вильно, Польша) в 1808 г.; заново открыт Г.В.Осанном в Тартуском университете (Тарту, Россия) в 1828 г.

Самарий (от названия минерала самарскит) ^{62}Sm — открыт П.-Э.Лекок де Буабодраном (Париж, Франция) в 1879 г.

Свинец (англосаксонское — lead, латинское — Plumbum) ^{82}Pb — известен еще древним цивилизациям.

Селен (от греческого selene — луна) ^{34}Se — открыт Й.Берцелиусом и Г.Ганом (Стокгольм, Швеция) в 1817 г.

Сера (санскритское — sulvere, латинское — sulphurium — светло-желтый) ^{16}S — известна древним цивилизациям.

Серебро (от англосаксонского siolfur — серебро, латинское — argentum — светлый, белый) ^{47}Ag — известно со времен древних цивилизаций.

Скандий (от латинского Scandia — Скандинавия) ^{21}Sc — открыт Л.Ф.Нильсоном (Упсала, Швеция) в 1879 г.

Стронций (от названия деревни Strontian в Шотландии, где был обнаружен минерал, содержащий стронций) ^{38}Sr — идентифицирован как индивидуальный элемент А.Крофордом и В.Крюикшенком (Эдинбург, Шотландия) в 1790 г.; выделен Г.Дэви (Лондон, Англия) в 1808 г.

Сурьма (от греческого anti + monos — не единственный, латинский - stibium) ^{51}Sb — известна с древних времен, использовалась средневековыми алхимиками.

Таллий (от греческого thallos — зеленый) ^{81}Tl — открыт У.Круксом (Лондон, Англия) в 1861 г.; выделен К.-А.Лэми (Париж, Франция) в 1862 г.

Тантал (от греческого Tantalos — Тантал, лидийский царь в греческой мифологии, отец Ниобеи) ^{73}Ta — открыт А.Экебергом (Упсала, Швеция) в 1802 г.

Теллур (от латинского tellus — земля) ^{52}Te — открыт бароном Ф.И.Мюллером фон Рейхенштейном (Сибиу, Румыния) в 1783 г.

Тербий (назван по минералу иттербиту, найденному около селения Иттербю, Швеция) ^{65}Tb — открыт К.Мосандером (Стокгольм, Швеция) в 1843 г.

Технеций (от греческого technikos — искусственный) ^{43}Tc — открыт К.Перье и Э.Сегре (Палермо, Италия) в 1937 г.

Титан (назван в честь титанов, сыновей богини Геи) ^{22}Ti — открыт У.Грегором (Крид, Корнуолл, Англия) в 1791 г. и независимо М.Ф.Клапротом (Берлин, Германия) в 1795 г.

Торий (назван в честь Тора — скандинавского бога войны) ^{90}Th — открыт Й.Берцелиусом (Стокгольм, Швеция) в 1815 г.

Тулий (назван в честь Thule — древнее название Скандинавии) ^{69}Tm — открыт П.Т.Клеве (Упсала, Швеция) в 1879 г.

Углерод (от латинского *carbo* — уголь) ^6C — был известен еще доисторическим людям; элементарная природа углерода была доказана французским химиком А.Лавуазье в 1787 г.

Уран (назван в честь планеты Уран) ^{92}U — открыт М.Ф.Клапротом (Берлин, Германия) в 1789 г.; выделен Э.-М.Пелиго (Париж, Франция) в 1841 г.

Фермий (назван в честь итальянского физика Энрико Ферми) ^{100}Fm — обнаружен среди осколков при термоядерном взрыве в 1954 г. Дж.Р.Чоппином, С.Дж.Томпсоном, А.Гиорсо и В.Дж.Харвеем в Тихом океане.

Фосфор (от греческого *phosphoros* — несущий свет) ^{15}P — открыт Х.Брандом (Гамбург, Германия) в 1669 г.

Франций (назван в честь Франции) ^{87}Fr — открыт Маргаритой Перей (Париж, Франция) в 1939 г.

Фтор (от латинского *fluere* — течь) ^9F — открыт К.Шееле (Упсала, Швеция) в 1771 г.; впервые выделен А.Муасаном (Париж, Франция) в 1886 г.

Хлор (от греческого *chloros* — зеленоватый) ^{17}Cl — открыт К.Шееле (Упсала, Швеция) в 1774 г.

Хром (от греческого *chroma* — цвет) ^{24}Cr — открыт и выделен Н.-Л.Вокленом (Париж, Франция) в 1780 г.

Цезий (от латинского *caesius* — небесно-голубой) ^{55}Cs — открыт Р.Бунзеном и Г.Р.Кирхгофом (Гейдельберг, Германия) в 1860 г.

Церий (назван в честь малой планеты Церера, открытой в 1801 г.) ^{58}Ce — открыт Й.Берцелиусом и В.Гизенгером (Вестманланд, Швеция) в 1803 г.; впервые выделен В.Хиллебрандом и Т.Нортоном (Вашингтон, США) в 1875 г.

Цинк (от немецкого zink) Zn — сплав цинка с медью (латунь) был известен с древних времен; металлический цинк, видимо, был впервые получен в XII веке.

Цирконий (от арабского zargun — цвета золота) ^{40}Zr — открыт М.Ф.Клапротом (Берлинский университет, Германия) в 1789 г.; выделен Й.Берцелиусом (Стокгольм, Швеция) в 1824 г.

Эйнштейний (назван в честь немецкого физика-теоретика Альберта Эйнштейна) ^{99}Es — обнаружен среди осколков деления при термоядерном взрыве в 1952 г. Дж.Р.Чоппином, С.Дж.Томпсоном, А.Гирсо и В.Дж.Харвеем в Тихом океане.

Эрбий (назван в честь Иттербю, Швеция) ^{68}Er — открыт К.Мосандером (Стокгольм, Швеция) в 1842 г.

Таблица 23. Получение, химические свойства и применение некоторых неметаллов

Водород (H₂)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В промышленности:</p> $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ} \text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[FeO]{300^\circ} \text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[кат]{1300^\circ} 3\text{H}_2 + \text{CO}$ <p>В лаборатории:</p> $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	<p>Водород — восстановитель</p> $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{облучение}]{\text{УФ}} 2\text{HCl}$ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{H}_2\text{S}$ <p>Водород — окислитель</p> $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaNH}$ <p>гидрид натрия</p>	<p>Водород — восстановитель</p> $\text{H}_2 + \text{CuO} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow{t^\circ} \text{CH}_3\text{OH}$	<p>H₂ применяют в реакциях гидрирования, для синтеза NH₃, HCl, CH₃OH, бензина и др., в высокотемпературных горелках.</p>

Углерод (С)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В природе в свободном состоянии углерод встречается в виде алмаза, графита, карбина. Графит и алмаз добывают из недр земной коры или получают искусственно. Древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Самый чистый углерод — сажа.</p>	<p>Углерод — восстановитель:</p> $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CO}_2$ $2\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CO}$ <p>Углерод — окислитель:</p> $\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{t^\circ} \text{CH}_4$ $2\text{C} + \text{Ca} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaC}_2$ <p style="text-align: center;">карбид кальция</p>	<p>Углерод — восстановитель:</p> $\text{C} + 2\text{CuO} \xrightarrow{t^\circ} \text{CO}_2\uparrow + 2\text{Cu}$ $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{CO} + \text{H}_2$ $3\text{C} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{CO}_2\uparrow + 4\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Углерод — окислитель:</p> $3\text{C} + \text{CaO} \xrightarrow{t^\circ} \text{CO} + \text{CaC}_2$	<p>Графит используют для топления электродов; алмазы — для бурения горных пород; уголь — в качестве сорбента, для получения карбида кальция, в качестве твердого топлива.</p>

Кремний (Si)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В промышленности:</p> $2C + SiO_2 \xrightarrow{t^o} Si + 2CO \uparrow$ <p>В лаборатории:</p> $2Mg + SiO_2 \xrightarrow{t^o} Si + MgO$	<p>Кремний — восстановитель:</p> $Si + 2F_2 \xrightarrow{t^o} SiF_4 \uparrow$ $Si + O_2 \xrightarrow{t^o} SiO_2$ $Si + 2Cl_2 \xrightarrow{t^o} SiCl_4$ <p style="text-align: center;">тетрахлорид кремния</p> $Si + C \xrightarrow{t^o} SiC$ <p style="text-align: center;">карбид кремния или карборунд</p> <p>Кремний — окислитель:</p> $Si + 2Mg \xrightarrow{t^o} Mg_2Si$ <p style="text-align: center;">силицид магния</p>	<p>Кремний — восстановитель:</p> $Si + 2NaOH + H_2O \xrightarrow{t^o} Na_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">силикат натрия</p>	<p>Кремний используют в производстве кремнийорганических полимеров, в полупроводниках, для получения фотоэлементов и карборунда.</p>

Азот (N₂)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В промышленности: Азот получают при охлаждении воздуха с последующим отделением азота от кислорода ректификацией.</p> <p>В лаборатории: $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{70^\circ} \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Азот — восстановитель: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{3000^\circ} 2\text{NO}$</p> <p>Азот — окислитель: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{кат., р}]{400-500^\circ} 2\text{NH}_3$</p> <p> $\text{N}_2 + 6\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_3\text{N}$ нитрид лития</p> <p> $\text{N}_2 + 2\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{AlN}$ нитрид алюминия</p>		<p>Азот используют для создания инертной атмосферы, для получения аммиака, азотной кислоты, минеральных удобрений; жидкий азот используют в охлаждающих системах.</p>

Фосфор (P)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 \xrightarrow{1500^\circ} 3\text{CaSiO}_3 + 2\text{P} + 5\text{CO}\uparrow$	<p>Фосфор — восстановитель:</p> $4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ $2\text{P} + 3\text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{P}_2\text{S}_3$ $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_5$ <p>Фосфор — окислитель:</p> $2\text{P} + 3\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2$	<p>Фосфор — восстановитель:</p> $2\text{P} + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{600^\circ} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\uparrow$ $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}\uparrow$ $6\text{P} + 5\text{KClO}_3 \rightarrow 5\text{KCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$ <p>Реакция диспропорционирования, в которой из фосфора со степенью окисления 0 образуются два вещества: в одном из них фосфор имеет степень окисления: -3 (PH_3), а в другом +1 (NaH_2PO_2):</p> $4\text{P} + 3\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{PH}_3\uparrow + 3\text{NaH}_2\text{PO}_2$	<p>Красный фосфор используют в производстве спичек; белый фосфор — в качестве боевого зажигательного вещества. Черный фосфор проводит электрический ток и используется как графит. С помощью фосфора синтезируют полупроводники — фосфиды редкоземельных элементов.</p>

Кислород (O₂)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В промышленности: Охлаждение воздуха с последующей фракционной перегонкой.</p> <p>В лаборатории: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ пероксид водорода $2\text{HgO} \xrightarrow{400^\circ} 2\text{Hg} + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow[\text{MnO}_2]{t^\circ} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$</p>	<p>Кислород — окислитель: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{CO}_2$ $\text{O}_2 + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2$ $5\text{O}_2 + 4\text{P} \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{O}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\text{дуга}]{\text{эл.}}$ 2NO $\text{O}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow 2\text{CaO}$ $\text{O}_2 + \text{K} \rightarrow \text{KO}_2$ надпероксид калия</p> <p>Восстановительные свойства кислорода проявляются только в реакциях с фтором: $\text{O}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{O}_2$ фторид кислорода Реакция проводится в тлеющем электрическом разряде при охлаждении жидким воздухом.</p>	<p>Кислород — окислитель: $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $5\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Pt (Pd)}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Кислород используется в дыхательных аппаратах в медицине и на подводных лодках; является окислителем в реакциях химического синтеза, в металлургии; применяется при сварке и резке металлов.</p>

Сера (S)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{S}$ $2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow 6\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}$	<p>Сера — окислитель:</p> $\text{S} + 2\text{Na} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{S}$ $\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ $\text{S} + \text{Fe} \xrightarrow{t^\circ} \text{FeS}$ <p>Сера — восстановитель:</p> $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2$ $\text{S} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SCl}_2$	<p>Сера — окислитель:</p> $\text{S} + \text{KCN} \rightarrow \text{KSCN}$ <p>цианид роданид калия калия</p> $\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <p>сульфит тиосульфат натрия натрия</p> <p>Эти реакции протекают в растворах солей.</p>	<p>Сера применяется в производстве серной кислоты, при вулканизации каучука, в борьбе с вредителями и болезнями растений, в производстве спичек.</p>

Галогены (на примере хлора, Cl₂)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>В промышленности: Электролиз раствора NaCl $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$ Электролиз расплава NaCl $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$ хлор выделяется на аноде</p> <p>В лаборатории: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$ $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}_{(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\uparrow$</p>	<p>Хлор — окислитель: $\text{Cl}_2 + 2\text{Na} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaCl}$ $3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{FeCl}_3$ $5\text{Cl}_2 + 2\text{P} \rightarrow 2\text{PCl}_5$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{свет}]{t^\circ} 2\text{HCl}$</p>	<p>Хлор — окислитель: $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{KCl} + \text{Br}_2$</p> <p>Реакции диспропорционирования, в которых из хлора со степенью окисления 0 образуются два вещества, причем в одном из них хлор имеет степень окисления -1 (HCl, NaCl), а в другом +1 (HClO, NaClO): $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ хлорноватистая кислота $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$ гипохлорит натрия $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ смесь $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ называется хлорной известью</p>	<p>Хлор применяют для обеззараживания воды, для отбеливания тканей и бумаги, в производстве соляной кислоты и хлорной извести, в органических синтезах.</p>

Таблица 24. Получение, химические свойства и применение некоторых металлов

Щелочные металлы (на примере натрия, Na)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
Электролиз расплавов хлоридов и гидроксидов щелочных металлов: $4\text{NaOH} \rightarrow 4\text{Na} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$ натрий выделяется на катоде	$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaH}$ гидрид натрия $2\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{O}_2$ пероксид натрия $2\text{Na} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{S}$ сульфид натрия $6\text{Na} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Na}_3\text{N}$ нитрид натрия $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaCl}$	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Na} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Na} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ этилат натрия $2\text{Na} + 2\text{RCl} \xrightarrow{t^\circ} \text{R-R} +$ $+ 2\text{NaCl}$ (реакция Вюрца)	Натрий применяется в качестве теплоносителя в атомных реакторах, в органических синтезах, для получения некоторых тугоплавких сплавов и Na_2O_2 .

Щелочноземельные металлы (на примере кальция)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>Электролиз расплавов хлоридов щелочноземельных металлов: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2 \uparrow$</p> <p>$3\text{CaO} + 2\text{Al} \xrightarrow{\text{расплав}} 3\text{Ca} + \text{Al}_2\text{O}_3$</p>	<p>$\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaH}_2$ гидрид кальция</p> <p>$2\text{Ca} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CaO}$</p> <p>$\text{Ca} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaCl}_2$</p> <p>$3\text{Ca} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_3\text{N}_2$ нитрид кальция</p> <p>$\text{Ca} + 2\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaC}_2$ карбид кальция</p> <p>$\text{Ca} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaS}$ сульфид кальция</p>	<p>$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$</p> <p>$\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$</p>	<p>Кальций применяют для восстановления титана, циркония и др. тугоплавких металлов из их оксидов, в производстве чугуна, стали и некоторых сплавов</p>

Алюминий (Al)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
Электролиз раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой фторида кальция CaF_2 : $2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2\uparrow$	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{AlCl}_3$ $2\text{Al} + 3\text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{S}_3$ сульфид алюминия $2\text{Al} + \text{N}_2 \xrightarrow{800^\circ} 2\text{AlN}$ нитрид алюминия $4\text{Al} + 3\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_4\text{C}_3$ карбид алюминия	$2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 2\text{NaOH}_{(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$ алюминат натрия $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ тетрагидроксиалюминат натрия $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ На холоде концентрированная H_2SO_4 и концентрированная HNO_3 на алюминий не действуют.	Алюминий используют для получения легких сплавов, применяемых в самолетостроении и других областях, для производства электрических проводов, для получения других металлов алюминотермией, для изготовления бытовых предметов.

Медь (Cu)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>Из сульфидных руд: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cu} + \text{SO}_2$ (суммарная реакция)</p> <p>Из растворов солей действием цинка, железа или алюминия: $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$</p>	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CuO}$ $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CuCl}_2$ $\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{CuS}$	$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \xrightarrow{t^\circ} 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	<p>Медь используется в теплообменниках, для изготовления электрических проводов, кабелей, в производстве сплавов.</p>

Цинк (Zn)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
Обжиг сульфидных руд: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2\uparrow$ Восстановление из оксида: $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{Zn} + \text{CO}\uparrow$	$2\text{Zn} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{ZnO}$ $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{ZnCl}_2$ $\text{Zn} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{ZnS}$	$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Zn} + 2\text{NaOH}_{(\text{тв.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$ цинкат натрия $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ тетрагидроксицинкат натрия $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_{3(\text{сильно разб.})} \rightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Цинк используется в качестве защитных покрытий железных и стальных изделий, входит в состав многих сплавов.

Титан (Ti)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>Обогащение титанового концентрата:</p> $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}\uparrow$ <p>Получение титана:</p> $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ti} + 2\text{MgCl}$	$\text{Ti} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{TiO}_2$ $\text{Ti} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{TiCl}_4$	$2\text{Ti} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ti} + \text{H}_2\text{SO}_4 (50\%) \rightarrow \text{TiSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Ti} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 (50\%) \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ <p>Эти две реакции с 50%-ной серной кислотой протекают одновременно.</p> <p>С азотной кислотой титан не взаимодействует.</p>	<p>Титан используется в самостроении, ракетной технике, в изготовлении трубопроводов, аппаратов химической промышленности, для обшивки корпусов судов и т.д.</p>

Хром (Cr)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>Из хромистого железняка:</p> $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cr} + \text{Fe} + 4\text{CO}\uparrow$ <p>сплав феррохром</p> <p>Из оксида хрома:</p> $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$	$2\text{Cr} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Хром пассивируется холодными концентрированными растворами; реакции протекают только при сильном нагревании.</p> $2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ <p>Реакция начинается только после разрушения защитной оксидной пленки.</p>	<p>Хром используется в различных сплавах. Нанесение защитной пленки из хрома защищает металл от коррозии.</p>

Железо (Fe)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
<p>Алюминотермия:</p> $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ <p>Обжиг железного колчедана:</p> $4\text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$ <p>Восстановление:</p> $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 \uparrow$ $\text{FeO} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe} + \text{CO} \uparrow$	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{FeS}$ $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{FeCl}_3$	$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют железо на холоде; реакция идет только при нагревании.</p> $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$	<p>Железо используется в виде чугуна и стали в машиностроении и других областях, а также в трансформаторах и электромоторах.</p>

Никель (Ni)

Получение	Химические свойства		Применение
	Реакции с простыми веществами	Реакции со сложными веществами	
$\text{NiO} + \text{C} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{Ni} + \text{CO}\uparrow$ $\text{NiO} + \text{CO} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{Ni} + \text{CO}_2\uparrow$ <p>Электролиз концентрированного раствора NiSO_4:</p> $\text{NiSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ <p>Катод:</p> $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ <p>Анод:</p> $4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$	$2\text{Ni} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^{\circ}} 2\text{NiO}$ $\text{Ni} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^{\circ}} \text{NiCl}_2$	$\text{Ni} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ $3\text{Ni} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \xrightarrow{t^{\circ}} \rightarrow 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	<p>Никель применяется в производстве сплавов, для покрытия поверхности других металлов (никелирование), в качестве катализатора.</p>

Оглавление

Часть I. Основы теоретической химии

1.	Предмет химии. Задачи и значение химии. Место химии в естествознании. Основные положения	4
	1.1. Предмет и задачи химии	4
	1.2. Вещество. Основные положения	5
	1.3. Относительная масса элемента	9
	1.4. Моль. Молярная масса	10
2.	Химические превращения. Основные стехиометрические законы химии	11
	2.1. Химические превращения	11
	2.2. Основные законы стехиометрии	11
3.	Строение атома. Атомное ядро. Изотопы. Стабильные и метастабильные ядра. Радиоактивные превращения, деления ядер и ядерный синтез. Уравнение радиоактивного распада. Период полураспада	14
	3.1. Строение атома	14
	3.2. Изотопы	15
	3.3. Радиоактивные превращения	17
	3.4. Ядерный синтез и ядерное деление	19
	3.5. Скорость радиоактивного распада	21
	3.6. Применение радиоактивных изотопов	22
4.	Строение атома. Двойственная природа электрона. Строение электронных оболочек атомов. Квантовые числа. Атомные орбитали. Электронные конфигурации атомов в основном и возбужденном состоянии. Принцип Паули, правило Гунда	24
	4.1. Теория Бора	24
	4.2. Квантовая теория строения атома	26

4.3. Квантовые числа электронов	28
4.4. Электронные конфигурации атомов.....	30
5. Периодический закон и его обоснование с точки зрения электронного строения атомов. Периодическая система элементов	34
5.1. Периодический закон	34
5.2. Теоретическое обоснование периодической системы элементов Д.И. Менделеева	35
5.3. Периодическая таблица и строение атомов	38
5.4. Периодичность свойств элементов и их соединений	41
6. Химическая связь. Типы химической связи	47
6.1. Природа химической связи	47
6.2. Ковалентная связь	50
6.3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи	57
6.4. Пространственное строение молекул. Модель гибридизации орбиталей.....	59
6.5. Ионная связь.....	62
6.6. Металлическая связь.....	65
6.7. Водородная связь	66
6.8. Кристаллические решетки. Зависимость свойств от типа кристаллической решетки	68
7. Валентность и степень окисления	72
7.1. Валентность	72
7.2. Степень окисления.....	74
8. Агрегатные состояния вещества и переходы между ними. Свойства газов, жидкостей и твердых тел	77
8.1. Агрегатные состояния вещества и переходы между ними в зависимости от температуры и давления	77
8.2. Газы.....	79
8.3. Жидкости	83
8.4. Твердые тела	84

9.	Принципы классификации и номенклатуры химических веществ. Основные классы неорганических веществ: оксиды, основания, кислоты, соли.....	86
	9.1. Классификация и номенклатура простых и сложных веществ.....	86
	9.2. Оксиды.....	88
	9.3. Кислоты.....	93
	9.4. Основания (гидроксиды металлов).....	99
	9.5. Соли.....	101
10.	Химические реакции и их классификация. Окислительно-восстановительные реакции.....	106
	10.1. Химические реакции. Классификация химических реакций.....	106
	10.2. Окислительно-восстановительные реакции.....	110
11.	Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения. Теплота образования химических соединений из простых веществ. Закон Гесса и его следствия.....	128
12.	Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции. Зависимость гомогенных реакций от концентраций. Константа скорости химической реакции. Энергия активации.....	133
13.	Явление катализа. Катализаторы. Представление о механизмах гомогенного и гетерогенного катализа.....	138
14.	Обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение химического равновесия под действием температуры и давления. Принцип Ле Шателье.....	141
	14.1. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие.....	141
	14.2. Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие.....	142

15.	Дисперсные системы. Коллоидные системы. Растворы. Растворимость. Способы выражения концентрации растворов. Отличие физических свойств растворов от свойств растворителя. Твердые растворы. Сплавы.....	145
	15.1 Дисперсные системы	145
	15.2. Растворы. Общие понятия. Образование растворов.....	147
	15.3. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость	149
	15.4. Способы выражения концентраций растворов	152
	15.5. Сплавы	153
16.	Электролиты. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей	155
	16.1. Электролиты и неэлектролиты. Растворы электролитов.....	155
	16.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН раствора)	160
	16.3. Кислотно-основные взаимодействия в растворах. Протонные кислоты и кислоты Льюиса. Амфотерность	162
	16.4. Гидролиз солей	165
	16.5. Ионные уравнения реакций	168
17.	Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных реакций. Электролиз растворов и расплавов. Законы Фарадея.....	171
	17.1. Электролиз растворов и расплавов	174
	17.2. Законы электролиза Фарадея	177

Часть II. Неорганическая химия.

Элементы и их соединения

1.	Водород. Вода. Пероксид водорода.....	180
	1.1. Водород.....	180
	1.2. Вода.....	189
	1.3. Пероксид водорода	192

2.	Галогены. Галогеноводороды. Галогениды. Кислородсодержащие соединения галогенов.....	195
	2.1. Галогены	195
	2.2. Галогеноводороды	206
	2.3. Галогениды	209
	2.4. Кислородсодержащие соединения галогенов	210
	2.5. Применение галогенов и их соединений	215
3.	Кислород. Изотопы кислорода. Оксиды и пероксиды. Озон.....	217
	3.1. Общая характеристика подгруппы кислорода	217
	3.2. Распространенность в природе	219
	3.3. Кислород, его соединения	220
	3.4. Оксиды и пероксиды	222
	3.5. Озон	223
4.	Сера. Сероводород, сульфиды, гидросульфиды. Оксиды серы (IV) и (VI). Сернистая и серная кислоты и их соли. Эфиры серной кислоты. Тиосульфат натрия	225
	4.1. Сера	225
	4.2. Сероводород, сульфиды, гидросульфиды.	229
	4.3. Оксид серы и сернистая кислота.....	232
	4.4. Оксид серы (VI). Серная кислота. Сульфаты.....	235
	4.5. Эфиры серной кислоты	241
5.	Азот. Аммиак, соли аммония, амиды металлов, нитриды. Оксиды азота. Азотистая и азотная кислоты и их соли. Эфиры азотной кислоты.	242
	5.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы	242
	5.2. Азот. Нитриды	245
	5.3. Аммиак. Соли аммония. Амиды металлов.	248
	5.4. Оксиды азота.....	252
	5.5. Азотистая и азотная кислоты и их соли	257
	5.6. Эфиры азотной кислоты.....	262
6.	Фосфор, фосфиды. Фосфин. Оксиды фосфора (III) и (V). Орто-, мета- и дифосфорные кислоты. Ортофосфаты. Эфиры фосфорной кислоты	263
	6.1. Фосфор, фосфин.....	263
	6.2. Оксиды фосфора (III) и (V).....	268

6.3. Орто, мета- и дифосфорные кислоты. Ортофосфаты	270
6.4. Эфиры фосфорной кислоты	272
7. Углерод, изотопы углерода. Простейшие углеводороды: метан; этилен, ацетилен. Карбиды кальция, алюминия и железа. Оксиды углерода (II) и (IV). Карбонилы переходных металлов. Угольная кислота и ее соли	274
7.1. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы	274
7.2. Углерод. Карбиды	276
7.3. Простейшие углеводороды: метан, этилен, ацетилен	280
7.4. Оксиды углерода (II) и (IV). Карбонилы переходных металлов	282
7.5. Угольная кислота и ее соли	286
8. Кремний. Силан. Силициды. Оксид кремния (IV). Кремниевые кислоты, силикаты	289
8.1. Кремний. Силан, силициды	289
8.2. Оксид кремния (IV)	294
8.3. Кремниевые кислоты, силикаты	297
9. Бор. Трифторид бора. Орто- и тетраборные кислоты. Тетраборат натрия	300
9.1. Бор. Трифторид бора	300
9.2. Орто- и тетраборные кислоты. Тетраборат натрия	304
10. благородные газы. Примеры соединений криптона и ксенона	306
11. Общая характеристика металлов. Положение металлов в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Физические и химические свойства. Коррозия. Сплавы	311
11.1. Общая характеристика металлов. Физические свойства	311
11.2. Химические свойства металлов	313
11.3. Коррозия металлов	314
11.4. Получение металлов	316
11.5. Сплавы	318

12.	Щелочные металлы. Оксиды, пероксиды, гидроксиды и соли щелочных металлов.....	320
	12.1. Общая характеристика щелочных металлов.....	320
	12.2. Нахождение в природе	322
	12.3. Получение щелочных металлов.....	323
	12.4. Физические свойства	324
	12.5. Химические свойства.....	324
	12.6. Применение	326
	12.7. Кислородсодержащие соединения щелочных металлов.....	326
13.	Щелочноземельные металлы, бериллий, магний, их оксиды, гидроксиды и соли. Представление о магнийорганических соединениях	329
	13.1. Общая характеристика металлов главной подгруппы II группы	329
	13.2. Нахождение в природе	332
	13.3. Физические свойства	333
	13.4. Магний и его соединения. Магнийорганические соединения	333
	13.5. Кальций и его соединения. Жесткость воды	334
	13.6. Применение Ca и Mg и их соединений	337
14.	Алюминий, оксид, гидроксид и соли алюминия. Комплексные соединения алюминия	338
	14.1. Общее рассмотрение	338
	14.2. Природные соединения алюминия.....	338
	14.3. Получение.....	339
	14.4. Физические свойства	340
	14.5. Химические свойства.....	340
	14.6. Оксид, гидроксид и соли алюминия. Комплексные соединения.....	342
	14.7. Применение алюминия	344
15.	Медь, серебро. Оксиды меди (I) и (II), оксид серебра (I). Гидролиз солей меди (II). Соли серебра и меди. Комплексные соединения серебра и меди.....	346
	15.1. Общая характеристика <i>d</i> -элементов	346
	15.2. Медь.....	348

15.3. Соединения меди: оксид меди (I) и (II). Соли и комплексные соединения меди	351
15.4. Серебро. Соединения серебра	354
16. Цинк, ртуть. Оксиды цинка и ртути. Гидроксиды цинка и его соли	359
16.1. Цинк, ртуть.....	359
16.2. Оксиды, гидроксиды и соли цинка и ртути.....	364
17. Хром. Оксиды хрома (II), (III) и (VI). Гидроксиды и соли хрома (II) и (III). Хроматы и дихроматы. Комплексные соединения хрома	367
17.1. Хром	367
17.2. Оксиды хрома (II), (III) и (VI)	370
17.3. Гидроксиды и соли хрома (II) и (III)	372
17.4. Хроматы и дихроматы	373
18. Марганец. Оксиды марганца (II) и (IV). Гидроксид и соли марганца (II). Манганат и перманганат калия	375
18.1. Общая характеристика	375
18.2. Марганец	376
18.3. Оксиды марганца (II) и (IV). Гидроксид и соли марганца (II)	378
18.4. Манганат и перманганат калия	380
19. Железо, кобальт, никель. Оксиды железа (II), (II) — (III), (III). Гидроксиды и соли железа (II) и (III). Ферраты, ферриты. Комплексные соединения железа	383
19.1. Краткая характеристика триады железа.....	383
19.2. Железо	385
19.3. Получение железа и его сплавов	389
19.4. Оксиды, гидроксиды и соли железа. Ферраты, ферриты. Комплексные соединения железа	390

Часть III. Органическая химия

1. Понятие об органических веществах.....	396
1.1. Вещества неорганические и органические. Состав органических веществ, их особенности. Механизм и особенности реакций органических соединений	396

1.2. Теория химического строения органических соединений	400
1.3. Классификация и номенклатура органических соединений. Изомерия	401
2. Углеводороды	412
2.1. Насыщенные углеводороды	412
2.2. Циклоалканы	422
2.3. Алкены	426
2.4. Алкадиены (диеновые углеводороды)	437
2.5. Алкины. Кислотные свойства алкинов	442
3. Ароматические углеводороды (арены)	449
3.1. Арены. Общая характеристика	449
3.2. Бензол	451
3.3. Гомологи бензола	456
3.4. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце	458
4. Спирты. Фенолы. Простые эфиры	461
4.1. Одноатомные спирты	461
4.2. Многоатомные спирты	469
4.3. Ароматические спирты	473
4.4. Фенолы	473
4.5. Простые эфиры	480
5. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны	484
5.1. Общее рассмотрение	484
5.2. Строение карбонильной группы	485
5.3. Реакция с нуклеофилами	486
5.4. Кето-енольная таутомерия	487
5.5. Способы получения	488
5.6. Физические свойства	489
5.7. Химические свойства	490
5.8. Применение	495
6. Карбоновые кислоты	497
6.1. Номенклатура. Изомерия	497
6.2. Способы получения	499
6.3. Физические свойства	501
6.4. Химические свойства	502

6.5. Сложные эфиры.....	509
6.6. Жиры.....	511
6.7. Мыло. Синтетические моющие средства.....	515
6.8. Mono- и дикарбоновые кислоты.....	516
7. Нитросоединения: нитрометан, нитробензол.....	520
7.1. Нитрование алканов.....	520
7.2. Нитрование бензола.....	521
8. Амины. Алифатические и ароматические амины. Первичные, вторичные и третичные амины. Основность аминов. Четвертичные аммониевые соли и основания.....	523
8.1. Общая характеристика.....	523
8.2. Способы получения.....	524
8.3. Физические свойства.....	524
8.4. Химические свойства аминов.....	525
8.5. Применение.....	527
9. Галогенкарбоновые кислоты. Оксикислоты. Аминокислоты. Белки.....	528
9.1. Галогенкарбоновые кислоты.....	528
9.2. Оксикислоты: молочная, винная, салициловая.....	529
9.3. Аминокислоты. Пептиды.....	532
9.4. Представление о структуре белка.....	537
10. Углеводы.....	542
10.1. Общая характеристика.....	542
10.2. Моносахариды. Понятие о пространственных изомерах углеводов.....	542
10.3. Дисахариды.....	549
10.4. Полисахариды: крахмал, целлюлоза.....	550
11. Гетероциклические соединения. Пиррол. Пиридин. Пиримидиновые и пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Представление о структуре нуклеиновых кислот.....	554
11.1. Общая характеристика.....	554
11.2. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол.....	555
11.3. Пиридин.....	558

11.4. Ароматические гетероциклические соединения с несколькими гетероатомами	561
11.5. Представление о структуре нуклеиновых кислот	562
12. Реакции полимеризации и поликонденсации	565
12.1. Общие понятия	565
12.2. Полимеризация и поликонденсация	568

Приложение

Таблица 1. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева	574
Таблица 2. Распределение электронов в атоме.....	575
Таблица 3. Распространенность элементов в земной коре (по А.П.Виноградову).....	576
Таблица 4. Электроотрицательность химических элементов (по шкале Л.Полинга).....	577
Таблица 5. Электроотрицательность химических элементов (по шкале Оллреда-Рохова).....	578
Таблица 6. Растворимость солей, кислот и оснований в воде	579
Таблица 7. Ряд стандартных электродных потенциалов	580
Таблица 8. Растворимость (г) некоторых солей в 100 г воды (из расчета на безводную соль).....	581
Таблица 9. Плотность водных растворов некоторых веществ при 20 °С (г/см ³).....	582
Таблица 10. Реакции оксидов с соединениями различных классов.....	583
Таблица 11. Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ.....	584
Таблица 12. Определение ионов	585
Таблица 13. Названия кислот и образуемых ими солей.....	587
Таблица 14. Некоторые единицы международной системы (СИ).....	589

Таблица 15. Условные обозначения, названия и единицы физических величин	590
Таблица 16. Используемые тривиальные (исторически сложившиеся) названия некоторых неорганических веществ	592
Таблица 17. Некоторые важнейшие физические постоянные	594
Таблица 18. Групповые названия химических элементов.....	594
Таблица 19. Десятичные приставки к названиям единиц.....	595
Таблица 20. Греческий алфавит	595
Таблица 21. Названия, порядковые номера и атомный вес химических элементов.....	596
Таблица 22. Открытие элементов	601
Таблица 23. Получение, химические свойства и применение некоторых неметаллов	610
Таблица 24. Получение, химические свойства и применение некоторых металлов	618

**ООО «СЛОВО-Премьера»
ПРЕДЛАГАЕТ ОПТОВЫМ ПОКУПАТЕЛЯМ:**

ДОШКОЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Большая книга знаний для самых маленьких;
Правила поведения для воспитанных детей;
Иллюстрированный самоучитель для самых маленьких;
Азбука; История

ПЕРВЫЙ УЧЕБНИК ВАШЕГО МАЛЫША

Математика; Русский язык; Английский язык;
Окружающий мир; Чтение и развитие речи

ПОПУЛЯРНЫЕ ДЕТСКИЕ ЭНЦИКЛОПЕДИИ

Всё обо всех (в 15 тт.)

Всё обо всём (в 20 тт.)

СЕРИИ ДЕТСКИХ СКАЗОК

Лучшие сказки мира
Цветные сказки
Сказки для приятных сновидений

НАЧАЛЬНАЯ ШКОЛА

Математика; Русский язык; Рисование; Московведение;
Хрестоматия по литературе; Решение задач по математике;
Практический курс по русскому языку

СПРАВОЧНИК ШКОЛЬНИКА

Теоретический курс (в 12 тт.)

Практический курс (в 8 тт.)

(по всем предметам школьной программы)

Хрестоматии по литературе

ПОСОБИЕ ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

Математика; История; Русский язык;
Литература; Биология; Химия; Физика; География;
Английский язык; Немецкий язык; Испанский язык

СПРАВОЧНИК СТУДЕНТА

Всеобщая история; Экономика; Философия; Политология;
Биология; Краткий философский словарь

Учебное издание

Максименко Ольга Олеговна
ПОСОБИЕ ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

ХИМИЯ

Редактор В. В. Славкин
Верстка С. Ю. Васильева
Корректор В. В. Славкин

Гигиеническое заключение
№ 77.99.02.953.Д.008097.11.02 от 27.11.2002 г.

Налоговая льгота — общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2; 953000 — книги, брошюры

ООО «Филологическое общество «СЛОВО»»
Лицензия ЛР № 061646 от 05.12.97
121357, Москва, Ватутина 13, к. 1
e-mail: slovo@df.ru; www.slovobook.ru

ООО «Издательство «ЭКСМО»»
107078, Москва, Орликов пер., д. 6
Интернет/Home page — www.eksmo.ru
Электронная почта (E-mail) — info@eksmo.ru

Оптовая и мелкооптовая торговля (изд-во «Филол. о-во «СЛОВО»»):
121357, Москва, ул. Ватутина, д. 13, корп. 1, тел./факс: (095) 444-4010. E-mail: slovo@df.ru

Книжные магазины изд-ва «Филол. о-во «СЛОВО»» (в Москве):

- | | |
|---|---|
| • Ватутина ул., 13, к.1 (м. Кунцевская), т. 444-40-10 | • Чертановская ул., 45а, к.1 (м. Чертановская) |
| • Доватора ул., 6/5, к.8, стр.3 (м. Спортивная), т. 248-39-24 | • Шипиловский пр-д 39, к.1 (м. Орехово), т.343-44-48 |
| • Ленинский пр-т, 148 (м. Юго-Западная), т. 433-66-66 | • Щербаковская ул., 5а (м. Семеновская), т. 369-76-83 |

Книга — почтой: Книжный клуб «ЭКСМО»

101000, Москва, а/я 333. E-mail: bookclub@eksmo.ru

Оптовая торговля:

109472, Москва, ул. Академика Скрябина, д.21, этаж 2. E-mail: reception@eksmo-sale.ru
Тел./факс: (095) 378-84-74, 378-82-61, 745-89-16. Многоканальный тел. 411-50-74.

Мелкооптовая торговля:

117192, Москва, Мичуринский пр-т, д. 12/1. Тел./факс: (095) 932-74-71

Книжные магазины изд-ва «ЭКСМО» (в Москве):

- | | |
|--|---|
| • Митинская ул., 48 (м. Пушкинская), т. 751-70-54 | • Комсомольский пр-т, 28 (м. Фрунзенская), т. 782-88-26 |
| • Пролетарский пр-т, 20 (м. Кантемировская), т. 325-47-29 | • Скودненская ул., 52 (м. Скودненская), т.492-97-85 |
| • Маршала Бирюзова ул., 17 (м. Октябрьское Поле), т. 194-97-86 | |

Подписано в печать с готовых диапозитивов 25.02.03.

Формат 84x108 1/32. Печать офс. Бум. газ. Усл. печ. л. 33,6.

Тираж 5 000 экз. Заказ № 7134.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных диапозитивов в Тульской типографии.

300600, г. Тула, пр. Ленина, 109.